



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

YEISON FERNANDO VILLAMIL FRANCO

**DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO
APLICANDO O MODELO CTRW E TOMOGRAFIA
COMPUTADORIZADA DE RAIOS-X**

CAMPINAS
2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

YEISON FERNANDO VILLAMIL FRANCO

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO APLICANDO O MODELO CTRW E TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS-X

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo na área de Reservatórios e Gestão.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Yeison Fernando Villamil Franco, e orientada pelo Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan.

CAMPINAS
2016

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

V712d Villamil Franco, Yeison Fernando, 1991-
Determinação do coeficiente de dispersão aplicando o modelo CTRW e tomografia computadorizada de raios-X / Yeison Fernando Villamil Franco. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Osvair Vidal Trevisan.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências.

1. Coeficiente de dispersão. 2. Tomografia computadorizada por raios-X. 3. Rochas carbonáticas. 4. Passeios aleatórios (Matemática). I. Trevisan, Osvair Vidal, 1952-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Determination of dispersion coefficient applying CTRW model and X-ray computed tomography

Palavras-chave em inglês:

Dispersion coefficient

X-ray computed tomography

Carbonate rocks

Random walks (Mathematics)

Área de concentração: Reservatórios e Gestão **Titulação:**

Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora:

Osvair Vidal Trevisan [Orientador]

Denis José Schiozer

Celso Peres Fernandes

Data de defesa: 22-02-2016

Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO APLICANDO O MODELO CTRW E TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS-X

Autor: Yeison Fernando Villamil Franco

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta dissertação:

Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan, Presidente
FEM/UNICAMP

Prof. Dr. Denis José Schiozer
FEM/UNICAMP

Prof. Dr. Celso Peres Fernandes
LMPT/UFSC

Campinas, 22 de Fevereiro de 2016.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, sem Ele nada poderia ser feito e aos meus pais e minha namorada que são a motivação para cumprir os meus objetivos de vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me dar a força para continuar cumprindo os meus objetivos de vida.

Ao professor Trevisan pela confiança, pela atenção e pela oportunidade de poder ser parte da execução deste trabalho, sem ele nada teria sido possível.

Aos meus pais Fernando e Rubiela por me apoiar em todas as loucuras da vida e sempre confiar na minha disciplina como filho e estudante.

À minha namorada Cinthya por me apoiar e ser minha amiga, namorada e meu amor para continuar e seguir em frente no cumprimento de nossos objetivos profissionais.

À CAPES pelo fornecimento da bolsa.

Ao pessoal do laboratório de métodos miscíveis; Erika, Alessandra, Marta, Washington e o Enrique. Agradeço também à Janeth por me ajudar em todas as coisas relacionadas com o projeto.

Aos meus amigos do DEP, do Cepetro e da igreja do Nazareno pela amizade e os bons momentos de risadas e especialmente de crescer como pessoas.

“Lembre da minha ordem: “Seja forte e corajoso! Não fique desanimado, nem tenha medo, porque eu, o SENHOR, seu Deus, estarei com você em qualquer lugar para onde você for! ””

Josué 1:9

RESUMO

O processo de deslocamento miscível apresenta-se como um dos processos mais eficientes de recuperação de petróleo. Para um bom projeto de engenharia, é fundamental compreender e caracterizar os fenômenos físicos envolvidos no processo. A dispersão é um dos parâmetros que governa a eficiência do deslocamento miscível, e é chave na definição do tamanho do banco de solvente do processo. Neste trabalho será aplicado o modelo da teoria de passos aleatórios (CTRW) na determinação do coeficiente de dispersão. Inicialmente, o modelo CTRW será avaliado pela aplicação de curvas tipo de concentração construídas pelo modelo de Concentração Total (MCT), variando os parâmetros fenomenológicos do deslocamento: o coeficiente de dispersão (K_I), o coeficiente de transferência de massa (N_{Da}) e a fração de poros acessível (f). Das curvas experimentais, o modelo CTRW é comparado com os modelos de dispersão tradicionais: a equação de advecção-dispersão (ADE), o modelo Coats & Smith, na determinação do coeficiente de dispersão. Os modelos permitem determinar os parâmetros fenomenológicos mencionados e o parâmetro de heterogeneidade do modelo CTRW. O estudo envolve a realização de experimentos controlados de deslocamento miscível em laboratório.

Foram realizados três testes de deslocamento, empregando-se uma rocha carbonática. O histórico de concentração para as posições ao longo da amostra foi calculado utilizando a técnica de tomografia computadorizada (TC) de raios-X, empregando-se dois fluidos de saturação: uma solução de 100 g/L de iodeto de sódio (NaI) e água destilada. No último teste, o sentido do porta-testemunho foi invertido com o objetivo de verificar se o coeficiente de dispersão apresentava um comportamento similar ou diferente aos testes anteriores. Os modelos foram ajustados aos dados experimentais do histórico de concentração para cada posição e calculou-se para cada modelo o coeficiente de dispersão ao longo do comprimento da amostra.

Dos resultados da avaliação teórica do modelo CTRW com as curvas tipo de concentração foram calculados os números de Peclet (N_{Pe}) para três diferentes comprimentos adimensionais. A partir dos resultados dos ajustes dos modelos com o histórico de concentração experimentais foram gerados: perfil de K_I , perfil de velocidade intersticial, perfil de N_{Pe} e perfil do parâmetro β para dez diferentes posições do comprimento da amostra. A aplicação da TC apresentou bons resultados na obtenção do histórico de concentração. Das curvas tipo, foi observado que para grandes valores de N_{Da} e pequenos valores de N_{Pe} , o modelo CTRW obteve resultados diferentes dos iniciais, mostrando melhores resultados para valores de N_{Da} pequenos

e N_{Pe} grandes. Dos resultados experimentais, observou-se que o coeficiente de dispersão e os outros parâmetros fenomenológicos variam ao longo da amostra, este comportamento é devido à variação na distribuição da heterogeneidade apresentada nas rochas carbonáticas. Da aplicação dos modelos nos dados experimentais, o modelo CTRW apresentou um melhor ajuste na quantificação do transporte constatado no valor do erro, comparando-o com os modelos tradicionais.

Palavras chave: Coeficiente de dispersão, ADE, CTRW, número de Peclet, tomografia computadorizada de raios X, modelo Não Fickiano, MCT.

ABSTRACT

The miscible displacement is one of the most efficient oil recovery methods. For a good project engineering design, it is essential to understand and characterize the physical phenomena involved in the process. The dispersion is one of the parameters that govern the efficiency in the miscible displacement and it is essential to define the size of the solvent bank to perform this process. In this study was applied the Continuous Time Random Walk (CTRW) to determine dispersion coefficient. Initially, CTRW model is evaluated by applying concentration type curves carried out by Total Concentration Model (TCM), varying the displacement phenomenological parameters: dispersion coefficient (K_1), mass transfer coefficient (N_{Da}) and the amount of the solute that is deposited into the porous media (f). From experimental curves, CTRW model is compared with the traditional models: the advection-dispersion equation (ADE), Coats & Smith model, to determine the dispersion coefficient. The models allow to determine the mentioned phenomenological parameters and heterogeneity parameter from CTRW model. The study involves tests of miscible displacement in laboratory.

The experiments carried out in this study are three tests through outcrop carbonate rock. The concentration profiles were calculated by using X-ray computed tomography technique (CT), using two fluids; 100 g/l NaI brine and freshwater. In the last test the direction of the core-holder was turned to verify if the dispersion coefficient exhibited a similar or different behaviour from the previous experiments. The models were fitted to the experimental data of breakthrough curves (BTC) and for each model was calculated the dispersion coefficient along the length of the sample.

From the results of theoretical evaluation of CTRW model with concentration type curves, Peclet numbers were calculated for three dimensionless length. From the results of models fitting with the experimental data; the dispersion coefficient profile, velocity profile, number Peclet profile and the CTRW coefficient β profile for ten different sections along the length of the sample were generated. The application of CT showed good results in obtaining the breakthrough curves. From concentration type curves results, it was observed that for large values of N_{Da} and small values of N_{Pe} , CTRW model obtained different values from initial values. Showing the best results for large values of N_{Pe} and small values of N_{Da} . From experimental results, it was observed that dispersion coefficient and the other phenomenological parameters presented a variation along length of the core for each dimensionless length, this

behaviour was attributed to the influence of the heterogeneities in the carbonate rocks. From experimental results of the application of the dispersion models, CTRW model presented better results than the traditional models to evaluate the transport Non-Fickian, found in value error.

Keywords: Miscible displacement, dispersion coefficient, ADE, CTRW, Peclet number, X-ray computed tomography, non-Fickian model, CTM.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. Mistura mecânica das partículas de fluido. Adaptado de Peters (1990)	6
Figura 2.2. Representação dos elementos de volume e de retrato. Adaptado de Tetzner (2008)	23
Figura 2.3. Ilustração do processo de scanner da tomografia computadorizada. Adaptado de Withjack (1988).....	24
Figura 3.1. Processo estocástico no tempo para um conjunto de probabilidades. Adaptado de Hizanidis (2002)	29
Figura 4.1 Processo de desaeração da solução de iodeto de sódio.	37
Figura 4.2. Equipamentos utilizados nas medidas das propriedades físicas dos fluidos, (a) densímetro e (b) reômetro.....	37
Figura 4.3 Localização da pedreira Atol. Adaptada de Nogueira et al. (2003)	38
Figura 4.4 Mapa da localização da Bacia Sergipe-Lagoas. Adaptado de Nogueira et al. (2003)	39
Figura 4.5 Configuração do porta-testemunho	40
Figura 4.6 Medida da porosidade com o porosímetro ULTRA-PORE 300.	40
Figura 4.7 Medida da porosidade com o permeabilímetro ULTRA-PERM 500.	41
Figura 4.8 Montagem da limpeza com tolueno e metanol.	42
Figura 4.9 Colorações do metanol no final da Limpeza.....	43
Figura 4.10. Montagem do vácuo com a solução de iodeto de sódio.....	44
Figura 4.11. Esquema dos equipamentos no ensaio experimental	46
Figura 4.12. Tomógrafo e montagem dos equipamentos e acessórios.	47
Figura 4.13. Exemplo de uma imagem original da varredura realizada pelo tomógrafo.	48
Figura 4.14. Imagem ajustada pelo algoritmo	49
Figura 4.15. Exemplo do histórico de concentração obtido de todas as imagens ao longo do comprimento da amostra aplicando a TC.	50
Figura 4.16. Fluxograma da aplicação dos modelos de dispersão para os dados experimentais do histórico de concentração das diferentes posições.	54
Figura 5.1. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 0,1 e X_D de 0,25	56
Figura 5.2. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 1 e X_D de 0,25	57
Figura 5.3. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 10 e X_D de 0,25	59
Figura 5.4. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 0,1 e X_D de 0,5	60

Figura 5.5. Curvas tipo ajustadas pelo CTRW para N_{Da} de 1 e X_D de 0,5	61
Figura 5.6. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 10 e X_D de 0,5	63
Figura 5.7. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 0,1 e X_D de 1	64
Figura 5.8. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 10 e X_D de 1	66
Figura 5.9. Curva de calibração da condutividade da solução de iodeto de sódio (NaI) de 100 g/L.....	68
Figura 5.10. Perfil de porosidade para o Experimento-01 e o Experimento-02.....	68
Figura 5.11. Perfil de porosidade para o Experimento-03.....	69
Figura 5.12. Perfis de porosidade para todos os experimentos	70
Figura 5.13. Comportamento da condutividade na saída do Experimento-01.	71
Figura 5.14. Concentração na saída do Experimento-01.....	71
Figura 5.15. Histórico de concentração para as diferentes posições no Experimento-01.	72
Figura 5.16. Histórico de concentração do Experimento-01 para as diferentes posições e aplicando o modelo CTRW.	74
Figura 5.17. Histórico de concentração do Experimento-01 para as diferentes posições e aplicando o modelo ADE.	75
Figura 5.18. Histórico de concentração do Experimento-01 para as diferentes posições e aplicando o modelo Coats & Smith.....	76
Figura 5.19. Comportamento da condutividade do Experimento-02.	78
Figura 5.20. Concentração na saída do Experimento-02.....	78
Figura 5.21. Histórico de concentração para as diferentes posições no Experimento-02.	79
Figura 5.22. Histórico de concentração do Experimento-02 para as diferentes posições e aplicando o modelo CTRW.	80
Figura 5.23. Histórico de concentração do Experimento-02 para as diferentes posições e aplicando o modelo ADE.	81
Figura 5.24. Histórico de concentração do Experimento-02 para as diferentes posições e aplicando o modelo Coats & Smith.....	83
Figura 5.25. Comportamento da condutividade no Experimento-03.	84
Figura 5.26. Concentração na saída do Experimento-03.....	85
Figura 5.27. Histórico de concentração para o Experimento-03.	86
Figura 5.28. Histórico de concentração do Experimento-03 para as diferentes posições e aplicando o modelo CTRW.	87
Figura 5.29. Histórico de concentração do Experimento-03 para as diferentes posições e aplicando o modelo ADE.	88

Figura 5.30. Histórico de concentração do Experimento-03 para as diferentes posições e aplicando o modelo Coats & Smith.....	89
Figura 5.31. Coeficiente de dispersão para o Experimento-01 e o Experimento-02.....	90
Figura 5.32. Coeficiente de dispersão obtido para o Experimento-03.	91
Figura 5.33. Perfis de velocidade intersticial para o Experimento-01 e o Experimento-02.....	92
Figura 5.34. Perfis de velocidade intersticial para o Experimento-03.....	93
Figura 5.35. Parâmetro β para o Experimento-01 e para o Experimento-02.....	95
Figura 5.36. Parâmetro β para o Experimento-03.	96
Figura 5.37. Perfis do número de Peclet para o Experimento-01 e o Experimento-02.	97
Figura 5.38. Perfis do número de Peclet para o Experimento-03.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Condições de Contorno para um meio infinito.....	14
Tabela 2.2. Condições de contorno para um meio semi-infinito.....	15
Tabela 2.3. Condições de Contorno adimensionais para um meio Semi-Infinito	16
Tabela 2.4. Condições de Contorno para concentração in-situ em um meio semi-infinito.....	17
Tabela 2.5. Condições de contorno aplicadas no modelo Coats & Smith.....	19
Tabela 2.6. Condições de contorno aplicadas no cálculo da concentração para o MCT.....	22
Tabela 4.1. Propriedades dos fluidos usados nos Experimentos	37
Tabela 4.2. Características da amostra de coquina	39
Tabela 5.1. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 0,1 e X_D de 0,25.....	56
Tabela 5.2. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 1 e X_D de 0,25.....	57
Tabela 5.3. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 10 e X_D de 0,25.....	58
Tabela 5.4. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 0,1 e X_D de 0,5.....	60
Tabela 5.5. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 1 e X_D de 0,5.....	61
Tabela 5.6. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 10 e X_D de 0,5.....	62
Tabela 5.7. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 0,1 e X_D de 1	64
Tabela 5.8. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 10 e X_D de 1	65
Tabela 5.9. Valores de condutividade para as diferentes diluições realizadas.	67
Tabela 5.10. Propriedades dos fluidos no Experimento-01.....	72
Tabela 5.11. Comprimentos adimensionais e valores de porosidade para o Experimento-01.	73
Tabela 5.12. Resultados do Experimento-01 aplicando o modelo CTRW.....	74
Tabela 5.13. Resultados do Experimento-01 aplicando o modelo ADE.....	75
Tabela 5.14. Resultados do Experimento-01 aplicando o modelo Coats & Smith.	77
Tabela 5.15. Propriedades dos fluidos para o Experimento-02.....	79
Tabela 5.16. Comprimentos adimensionais e valores de porosidade para o Experimento-02.	79
Tabela 5.17. Resultados do Experimento-02 aplicando o modelo CTRW.....	80
Tabela 5.18. Resultados do Experimento-02 aplicando o modelo ADE.....	82
Tabela 5.19. Resultados do Experimento-02 aplicando o modelo Coats & Smith	83
Tabela 5.20. Propriedades dos fluidos para o Experimento-03	85
Tabela 5.21. Comprimentos adimensionais e valores de porosidade para o Experimento-03.	86
Tabela 5.22. Resultados do Experimento-03 aplicando o modelo CTRW.....	87
Tabela 5.23. Resultados do Experimento-03 aplicado o modelo ADE.....	88

Tabela 5.24. Resultados do Experimento-03 aplicando o modelo Coats & Smith	89
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área de seção transversal
C	Concentração
\bar{C}	Concentração adimensional do fluido no espaço de Laplace
CT	Número de CT
\bar{D}	Tensor de dispersão
D_ψ	Componente dispersivo do CTRW
D_d	Difusão molecular
D	Dispersão efetiva
D_m	Dispersão mecânica
f	Fração de poros acessíveis
h	Espessura dos materiais
I	Intensidade incidente sobre um material
\vec{J}_a	Vetor de fluxo do componente advectivo
\vec{J}_d	Vetor de fluxo do componente dispersivo
k_{ij}	Termo de memória do Kernel
K	Constante (K=1000)
K_l	Coefficiente de dispersão longitudinal do modelo ADE
K_m	Coefficiente de transferência de massa
$\langle(l)\rangle$	Principal deslocamento para o comportamento assintótico
L	Comprimento da amostra
m	Raízes dos polinômios na solução de Laplace
m_i	Primeiro momento para o modelo CTRW
m_{ij}	Segundo momento para o modelo CTRW
m_n	Momento central
m_o	Massa total dentro do meio
m_1	Primeiro momento central
m_2	Segundo momento central

$\tilde{M}(u)$	Tempo de memória do CTRW
N_{Da}	Número de Damkholer
N_{Pe}	Número de Peclet
$p(s)$	Função de densidade probabilidade para espaço
P	Distribuição de probabilidade em uma posição
q	Vazão de injeção
t	Tempo
S	Saturação
t_1	Tempo de transição ou limite inferior da lei de potência
t_2	Cutoff time ou limite superior da lei de potência
\bar{t}	Tempo de transição
u	Velocidade intersticial
v	Velocidade
v_ψ	Componente advectivo do CTRW
x	Posição
$X(t)$	Centro de massa da fase

Símbolos Gregos

α	Coeficiente de atenuação linear
β	Parâmetro exponencial da lei de potencia
ρ	Densidade dos materiais
\emptyset	Porosidade
ϕ	Termo de relaxação
Γ	Função gama incompleta
σ	Condutividade dos fluidos (mS/cm)
σ^2	Variância
$\sigma(t)$	Desvio padrão
$w(s', s)$	Taxa de transferência ou distribuição da posição s' a s
$\psi(t)$	Função de densidade probabilidade para tempo

$\psi(s, t)$	Função de densidade probabilidade para o espaço e o tempo
$\tilde{\psi}(u)$	Função de densidade probabilidade para o tempo no espaço de Laplace

Subscritos

D	Adimensional
eff	Efetiva
f	Fluido
i	Primeiro momento no espaço
ij	Índice do segundo momento no espaço
n	Número de passos
o	Óleo
w	Água

Sobrescritos

*	Fluido estagnado
---	------------------

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação	2
1.2. Objetivos	3
1.3. Organização do Trabalho	3
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. MODELO ADE (Equação de convecção-dispersão).....	13
2.1.1. Equacionamento diferencial normal e adimensional do modelo ADE.....	13
2.1.2. Soluções analíticas da ADE.....	14
2.2. MODELO COATS & SMITH.....	17
2.3. MODELO DE CONCENTRAÇÃO TOTAL (MCT).....	20
2.4. TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X	23
2.4.1. Princípios da Tomografia Computadorizada.....	23
2.4.2. Princípios técnicos das imagens da tomografia computadorizada	25
3. MODELO CTRW (<i>Continuous Time Random Walk</i>).....	27
3.1. Formulação básica do modelo CTRW	28
3.2. Equacionamento diferencial do CTRW	31
3.3. PDF da distribuição temporal: <i>Truncated Power Law</i> (TPL).....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1. Propriedades dos fluidos para os ensaios de deslocamento	36
4.2. Caracterização petrofísica da amostra	38
4.3. Procedimentos experimentais	41
4.3.1. Limpeza e Secagem da amostra.....	42
4.3.2. Saturação da amostra	43
4.3.3. Ensaios de deslocamento	44
4.4. Aquisição e tratamento de dados	45
4.4.1. Aquisição e tratamento das imagens obtidas por TC de raios-X.....	46
4.4.2. Aplicação dos modelos de dispersão	50
5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	55
5.1. CURVAS TIPO PARA O MODELO CTRW (RESULTADOS TEÓRICOS).....	55
5.1.1. Comprimento adimensional de 0,25 ($X_D = 0,25$)	55

5.1.2.	Comprimento adimensional de 0,5 ($X_D = 0,5$)	59
5.1.3.	Comprimento adimensional de 1 ($X_D = 1$)	63
5.2.	RESULTADOS DOS TESTES EXPERIMENTAIS	66
5.2.1.	Cálculo da porosidade	68
5.3.	Análise de resultados para o Experimento-01.	70
5.3.1.	Resultados obtidos no Experimento-01 com o modelo CTRW.	73
5.3.2.	Resultados obtidos no Experimento-01 com o modelo ADE.....	75
5.3.3.	Resultados obtidos no Experimento-01 com o modelo Coats & Smith.	76
5.4.	Análise de resultados para o Experimento-02.	77
5.4.1.	Resultados obtidos no Experimento-02 com o modelo CTRW	80
5.4.2.	Resultados obtidos no Experimento-02 com o modelo ADE.....	81
5.4.3.	Resultados obtidos no Experimento-02 com o modelo Coats & Smith	82
5.5.	Análise de Resultados para o Experimento-03	84
5.5.1.	Resultados obtidos no Experimento-03 com o modelo CTRW	86
5.5.2.	Resultados obtidos no Experimento-03 com o modelo ADE.....	88
5.5.3.	Resultados obtidos no Experimento-03 com o modelo Coats & Smith	89
5.6.	Avaliação dos parâmetros: coeficiente de dispersão, velocidade intersticial, parâmetro β e número de Peclet obtidos nos ensaios de deslocamento.	90
5.6.1.	Coeficiente de dispersão	90
5.6.2.	Velocidade intersticial	92
5.6.3.	Parâmetro β	94
5.6.4.	Número de Peclet.....	96
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	99
7.	REFERÊNCIAS	102
APÊNDICE A – DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DO MODELO CTRW		106
A.1.	Distribuição espacial: Momentos espaciais	106
A.2.	Distribuição temporal: Comportamento assintótico	107
APÊNDICE B – MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO DO MODELO CTRW		112
B.1.	Método simplex de Nelder-Mead (NM) (Wright et al., 1998).....	112
B.1.1.	Algoritmo Nelder-Mead	113
B.1.2.	Descrição do algoritmo.....	113
APÊNDICE C –SOLUÇÕES MULTIPLAS DO MODELO CTRW		115
C.1.	Comprimento adimensional de 0,25	115
C.2.	Comprimento adimensional de 0,5	116

C.3. Comprimento adimensional de 1	118
APENDICE D – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO EXPERIMENTO-03	120

1. INTRODUÇÃO

O transporte de fluidos através de meios porosos tem sido alvo de estudo nas últimas décadas em disciplinas relacionadas com as ciências do solo, hidrologia e engenharia de petróleo (Peters et al., 1996). O deslocamento miscível é um processo específico de transporte de fluidos em meios porosos em que um fluido miscível desloca outro. Nele, o primeiro fluido tende a se espalhar ou a se misturar com o segundo fluido no meio poroso. A este fenômeno de espalhamento denomina-se dispersão. A caracterização da dispersão é fundamental para estabelecer a eficiência do deslocamento miscível. Para caracterizar a dispersão foram desenvolvidos diferentes métodos ou modelos matemáticos conhecidos como modelos de dispersão. Da aplicação dos modelos de dispersão é possível obter um parâmetro, denominado coeficiente de dispersão.

É relevante destacar a utilização dos modelos de dispersão na determinação dos parâmetros governantes do deslocamento miscível em meios porosos com variações nas suas propriedades petrofísicas. As rochas carbonáticas apresentam variações nestas propriedades, o que torna um grande desafio para a indústria de petróleo escolher a melhor técnica de recuperação para ser aplicada neste tipo de rochas.

Vários estudos foram realizados sobre o deslocamento entre dois fluidos em meios porosos e sobre a obtenção do coeficiente de dispersão, levando em conta a transferência de massa pela difusão molecular e pela dispersão mecânica.

O comportamento da dispersão é influenciado por alguns fatores. Perkins & Johnston (1963) mostraram a relação existente entre os coeficientes de dispersão mecânica e molecular com a velocidade de injeção. Para velocidades de injeção moderadas, cria-se uma zona de mistura onde o coeficiente de dispersão é proporcional à velocidade média de injeção. Porém, para altas velocidades de injeção, não há um tempo de transição suficiente para que ocorra difusão. No entanto, existem outros parâmetros que podem afetar o coeficiente, tais como: a viscosidade, as forças da gravidade, o efeito da fase imóvel e a distribuição das heterogeneidades (levando em conta a distribuição da permeabilidade). Anos depois, Warren & Skiba (1964) compararam experimentos em escala de laboratório com uma simulação modificada de Monte Carlo, para avaliar a relação dos efeitos da variação da permeabilidade e da porosidade no fenômeno de dispersão. Os autores concluíram, que na interpretação da dispersão macroscópica, a variação da permeabilidade ao longo da amostra, foi o fator mais

impactante no resultado final da dispersão. Porém, sempre há diferença entre os coeficientes determinados em escala de laboratório e os coeficientes na escala de campo.

O coeficiente de dispersão, apresenta uma forte dependência da escala, aumentando com o comprimento do meio poroso (Silliman & Simpson, 1987). Em alguns meios porosos com fortes heterogeneidades, como observado em rochas carbonáticas, o coeficiente de dispersão não apresenta um padrão de crescimento ou um valor constante, como na maioria dos casos de meios porosos homogêneos, em que não há uma forte variação ao longo do comprimento da amostra (Fourar & Radilla, 2009).

O ajuste dos modelos de dispersão com os dados experimentais em escala de laboratório mostra uma série de desvios quando os modelos que seguem a lei de Fick são empregados. Os desvios são atribuídos a um efeito desconhecido em meios porosos. Esta variação gera o regime de transporte conhecido como transporte não Fickiano, apresentando variação do coeficiente de dispersão ao longo do comprimento da amostra e exibindo a dependência de escala do parâmetro. Assim, Silliman & Simpson (1987) levantaram a dependência de escala deste parâmetro, mostrando variações na velocidade intersticial para diferentes seções do meio poroso, gerando assim uma ampla gama de regimes de transporte.

No presente trabalho utilizou-se a tomografia computadorizada de raios-X para obter as os históricos de concentração em diferentes posições da amostra de rocha com o objetivo de determinar o coeficiente de dispersão no meio poroso. Os modelos de dispersão aplicados para a quantificação do parâmetro foram três: o modelo da teoria de passos aleatório em tempos contínuos (CTRW), o modelo de advecção-dispersão (ADE) e o modelo Coats & Smith. Os diferentes modelos empregados apresentam particularidades nos procedimentos de cálculo dos parâmetros e os seus usos permitem avaliar e comparar a sua robustez na obtenção do parâmetro de dispersão.

1.1. Motivação

A caracterização e descrição dos reservatórios carbonáticos têm sido o desafio durante muitas investigações. Grande parte dos reservatórios de petróleo são formados por este tipo de rocha, que apresenta variação de heterogeneidade, caracterizando-os como reservatórios muito heterogêneos. O pré-sal brasileiro apresenta este tipo de rocha.

Testes realizados nestes tipos de reservatórios forneceram presença de grandes quantidades de CO₂, fluido que sob certas condições pode ser miscível com o petróleo, podendo ser re-injetado. Neste caso, é possível aplicar o deslocamento miscível como método de recuperação adicional de petróleo do reservatório.

Devido às fortes heterogeneidades que apresentam as rochas carbonáticas, o processo de deslocamento miscível pode ser afetado, diminuindo a sua eficiência. Por isso, é importante caracterizar e compreender o deslocamento dos fluidos neste tipo de rochas. A eficiência do processo pode ser medida pela dispersão, que fornece uma ideia de como ocorre o processo de mistura dos fluidos injetados com os fluidos que vão ser deslocados dentro do meio poroso. A dispersão poder ser medida pelo coeficiente de dispersão. Pela aplicação do modelo CTRW e dos modelos tradicionais é possível obter o valor do coeficiente de dispersão. A tomografia computadorizada permite que o coeficiente seja avaliado ao longo do comprimento da amostra de rocha carbonática.

1.2. Objetivos

Os objetivos principais deste trabalho são:

- Determinar o coeficiente de dispersão a partir do histórico de concentração obtido da aplicação da Tomografia Computadorizada de Raios-X (TC), aplicando o modelo CTRW e os modelos de dispersão tradicionais.
- Avaliar o coeficiente de dispersão e de outros parâmetros fenomenológicos ao longo do comprimento de uma rocha carbonática que apresenta alta heterogeneidade.
- Avaliar a robustez na determinação do coeficiente de dispersão do modelo CTRW frente aos modelos de dispersão tradicionais.

1.3. Organização do Trabalho

A dissertação está dividida em cinco capítulos. O Capítulo 1 refere-se à introdução do trabalho. Neste capítulo é apresentada uma breve introdução sobre a importância do coeficiente de dispersão na recuperação de petróleo e a relevância do estudo das rochas carbonáticas na indústria do petróleo. O capítulo aborda também a motivação, os objetivos e a estrutura da dissertação.

No Capítulo 2 encontra-se a revisão de literatura referente ao trabalho desenvolvido. São abordados os aspectos teóricos sobre a quantificação do transporte empregando-se os modelos, tradicionais de dispersão ou modelos de convecção-dispersão caracterizados pelo regime de transporte Fickiano, descrevendo particularmente sobre o desenvolvimento matemático da equação de convecção-dispersão (ADE), do modelo Coats & Smith e do modelo de concentração total (MCT). Também, alguns aspectos teóricos da tomografia computadorizada de raios-X são apresentados nesse capítulo.

No Capítulo 3 são abordados os aspectos teóricos sobre o transporte anômalo ou transporte não Fickiano, assim como o desenvolvimento matemático do modelo CTRW.

O Capítulo 4 refere-se aos materiais e métodos empregados no trabalho. As propriedades da rocha, dos fluidos usados para os experimentos de deslocamento, assim como os procedimentos para a preparação da amostra e dos fluidos são apresentados. Além disso, apresenta-se uma breve descrição dos equipamentos utilizados durante a execução dos experimentos.

No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados alcançados no trabalho de pesquisa. Apresenta-se a análise dos resultados após da execução dos experimentos e a aplicação de cada modelo de dispersão em estudo, evidenciando o comportamento dos diferentes parâmetros calculados. São apresentados também os resultados da aplicação do modelo CTRW a curvas tipo construídas com o MCT

Finalmente no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais do estudo, bem como as sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Quando um fluido miscível desloca outro fluido em um meio poroso, o fluido deslocante tende a se misturar com o fluido deslocado. A mistura cria uma região de transição, onde a concentração varia de 1 a 0. A dispersão pode ser entendida como o resultado macroscópico do movimento real das partículas de fluidos, através dos poros. A dispersão é simplesmente a mistura causada por um fluido escoado através de um meio poroso (Peters et al., 1996).

A dispersão é importante quando se trata do transporte de contaminantes em aquíferos e na recuperação avançada de reservatórios de petróleo. Se um contaminante está em um aquífero, a dispersão promove um espalhamento em uma área maior, devido ao escoamento da água no mesmo. A dispersão é importante na recuperação avançada de petróleo, principalmente nos processos de deslocamento miscível. Este deslocamento é caracterizado pela ausência de forças capilares entre o fluido deslocante e o óleo deslocado, sendo possível teoricamente recuperar uma maior quantidade desse. A dispersão pode melhorar positivamente a eficiência do deslocamento, fazendo que os fluidos entrem em contato mais efetivamente.

Existem outros campos onde a dispersão está envolvida, podendo-se citar: 1) uso de traçadores, tais como corantes, eletrólitos, isótopos radioativos para caracterização dos reservatórios e aquíferos, 2) desenvolvimento de uma zona de transição entre a água salgada e água doce nos aquíferos costeiros, 3) eliminação de resíduos radioativos de descartes nos aquíferos, 4) uso de reatores com material granular na indústria química e 5) movimentos de fertilizantes e lixiviação de sais no solo e na agricultura.

Dispersão no meio poroso

A dispersão poder ser vista como resultado da difusão molecular, do gradiente de velocidades no interior dos poros, das heterogeneidades que podem gerar caminhos preferenciais e uma mistura mecânica dentro dos poros. Assim, a dispersão é classificada como difusão molecular e dispersão mecânica (Peters et al., 1996).

Difusão molecular: É uma dispersão físico-química causada pelo gradiente do potencial químico, correlacionado com a concentração do soluto transportado. Esta é uma mistura causada pelos movimentos aleatórios das partículas do fluido devido à energia cinética térmica do soluto. O movimento é conhecido como “movimento *Browniano*”, a difusão pode-se

apresentar em todas as direções. Devido a isso, ela pode contribuir tanto para a dispersão longitudinal como para a dispersão transversal.

Dispersão mecânica: Quando um fluido se desloca em um meio poroso, a distribuição da velocidade não é constante. O gradiente de velocidade faz com que as partículas do fluido sejam espalhadas na direção do deslocamento. A dispersão que ocorre na direção do escoamento é chamada de longitudinal. No entanto, a tortuosidade (heterogeneidade) do meio poroso, faz com que as partículas sejam espalhadas na direção transversal do deslocamento. Esta dispersão é conhecida como dispersão transversal. A mistura local dos fluidos, contribuem com a dispersão mecânica. A Figura 2.1, ilustra a mistura mecânica das partículas de fluido.

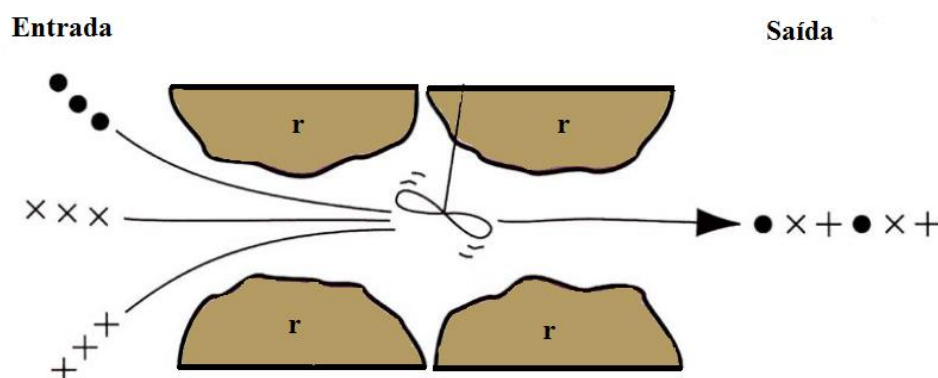


Figura 2.1. Mistura mecânica das partículas de fluido. Adaptado de Peters (1990)

A forma de quantificar o transporte em um meio poroso foi o foco de estudo por décadas na hidrologia, e também em disciplinas como ciências do solo e engenharia de petróleo. O marco dos experimentos com traçadores foi a partir da década de 1950 e 1960, todos sendo exclusivamente modelados com a equação clássica ADE, que continua sendo utilizada até hoje.

No entanto, erros sistemáticos foram reportados no ajuste das curvas de concentração de efluentes (histórico de concentração) usando a equação clássica ADE, para uma série de experimentos realizados e documentados. Scheidegger (1959) observou que o desvio no ajuste do modelo ADE no histórico de concentração, não está só relacionado com erros na medição, como também é denominado como um “efeito não conhecido” (B. Berkowitz et al., 2006). Nas últimas décadas, o foco dos estudos com experimentos de traçadores, foi identificar insuficiências na aplicabilidade da equação clássica ADE, mesmo em escalas de laboratório para meios homogêneos. Silliman & Simpson (1987) mostraram que, em escala de laboratório, o coeficiente de dispersão é fortemente dependente do comprimento do meio poroso. Isso

contrasta com a hipótese fundamental que de a dispersividade é uma constante derivada da microgeometria do meio poroso. Tal dependência da dispersividade é um comportamento típico do transporte não Fickiano ou também conhecido como transporte anômalo.

Devido às variações apresentadas no coeficiente de dispersão ao longo do comprimento da amostra e aos desvios entre os dados experimentais e as curvas de concentração, iniciou-se uma modelagem sobre o transporte gerado pelo efeito das heterogeneidades. Este transporte, chamado também de transporte não Fickiano, tem sido estudado nas escalas de laboratório e de campo para uma variedade de formações geológicas porosas e fraturadas. Ao longo dos anos, o desafio tem sido quantificar esse fenômeno. Assim, foi iniciado o estudo de um método para quantificá-lo. A formulação do modelo CTRW mostrou que é possível realizar uma quantificação do transporte não Fickiano. A abordagem da teoria do modelo CTRW contrasta com o uso dos métodos da ADE. A teoria do CTRW foi desenvolvida dentro do marco de equações diferenciais parciais e generalizada para aplicar a domínios não estacionários e em interação com estados imóveis (efeitos de matriz) (B. Berkowitz et al., 2006).

O termo anômalo no transporte não Fickiano também é referido por outros autores como comportamento pré-assintótico. O modelo clássico ADE, descreve o comportamento Fickiano, assumindo que o comportamento do transporte segue a lei de Fick (forma macroscópica), resultando em distribuições temporais e espaciais, conhecidas como distribuição Gaussiana (B. Berkowitz et al., 2006).

As rochas sedimentares são meios porosos que podem apresentar heterogeneidades em uma gama ampla de escalas espaciais e uma série de fraturas com baixa permeabilidade. Na escala de campo é razoável definir as características macroscópicas dessas formações, sendo viável obter uma melhor resolução na modelagem do transporte. Porém, na prática, existem heterogeneidades denominadas como não conhecidas ou de pequena escala, dependendo da distribuição das propriedades da formação.

No estudo dos diferentes modelos de dispersão e levando em conta a variação do coeficiente de dispersão ao longo do comprimento de meios porosos. Arya et al. (1988), estudaram o efeito da distribuição das heterogeneidades sobre a dispersividade, baseados em medidas de escala de campo. Os autores compararam estes resultados com os resultados de medida de dispersividade obtidos com o modelo ADE e com o modelo Coats & Smith. A partir dos resultados, concluiu-se que a dispersividade é fortemente dependente do comprimento da amostra assim como da distribuição das heterogeneidades, representado no estudo pelo

coeficiente de Dykstra-Parsons. Também a difusão afeta os valores de dispersividade na escala de campo e especialmente quando a vazão é alta, mas na escala de laboratório pode gerar uma zona de mistura transversal. Da mesma forma, Kelkar & Gupta (1988), estudaram o efeito das heterogeneidades em pequena escala, mostrando que as pequenas heterogeneidades aumentam a dispersividade efetiva no meio poroso. Como as heterogeneidades não são as únicas variáveis que afetam o coeficiente de dispersão ao longo do comprimento da rocha, Baker & Yelling (1981) analisaram por meio de um programa computacional, os efeitos da velocidade, da viscosidade, do tipo de rocha e do comprimento da amostra no fenômeno de dispersão, comparando os coeficientes simulados com aqueles determinado em laboratório. O modelo de capacitância foi simulado, levando em conta a transferência de massa no meio poroso, concluindo assim que os parâmetros mais importantes que podem afetar a dispersão são: o comprimento da amostra (uma vez que o coeficiente apresenta valores diferentes ao longo da mesma), a velocidade (que pode afetar diretamente o coeficiente) e o tipo de rocha (já que a distribuição das heterogeneidades varia de um tipo de amostra para outra, gerando perfis de velocidade diferentes ao longo da amostra).

Na visualização do deslocamento no meio poroso usando tomografia computadorizada (TC), Peters & Hardham (1990) realizaram um estudo sobre os mecanismos que atuam no deslocamento miscível *in-situ*. Com o uso da TC foi possível visualizar tanto o deslocamento miscível como o deslocamento imiscível. Estes resultados foram usados para calcular o coeficiente de dispersão, também sendo possível calcular a distribuição da porosidade ao longo do meio poroso e ter uma idéia das heterogeneidades no meio poroso. Em continuação ao estudo da dispersão no meio poroso usando TC, Peters et al. (1996) novamente apresentaram medidas de dispersão longitudinal, sendo que o modelo usado para o cálculo da dispersão foi o modelo ADE. Além da visualização da dispersão, também foi possível avaliar a contribuição das heterogeneidades nos resultados e o modelo foi aplicado para uma areia empacotada (como meio poroso).

Na investigação do comportamento do transporte não Fickiano em meios porosos heterogêneos, foi realizada uma série de estudos, utilizando a teoria do CTRW, definida por uma função de densidade probabilidade.

Scher & Montroll (1975) desenvolveram um modelo de transporte, tratado probabilisticamente para a medida da foto-corrente, que descreve a dinâmica de uma amostra empacotada (semicondutor) sendo executada com a teoria *Random Walk* (RW), na presença de

bias, também dependente do campo e de uma barreira de absorção na superfície da amostra. Essa dependência, na teoria RW é função da distribuição no tempo da função de densidade de probabilidade (PDF). As características da PDF, apresentaram algumas propriedades anômalas que não possuem um comportamento Gaussiano. Anos mais tarde, Hatano & Hatano (1998) apresentaram um modelo microscópico de sorção e convecção de íons em um meio heterogêneo. O modelo foi baseado na teoria do transporte de um elétron em um semiconductor. A característica do modelo foi a distribuição no tempo da absorção dos íons, caracterizada por uma lei de potência (PL), mostrando que o transporte não Fickiano explica a presença das caudas nos perfis de concentração.

No estudo de meios porosos, B. Berkowitz et al. (2000) analisaram o histórico de concentração em um modelo de laboratório, o qual consistia em um meio poroso heterogêneo. Os resultados obtidos nas curvas indicaram a dependência da escala (comprimento da amostra) e por isso, a teoria da ADE foi inconsistente na modelagem. A análise foi baseada no *First Passage Time Distribution* (FPTD), desenvolvida com o uso da teoria do CTRW. Concluiu-se que a teoria do CTRW permite a análise do transporte em meios porosos heterogêneos e representa uma ferramenta potencialmente valiosa nos processos dispersivos em meios heterogêneos. Sobre o mesmo estudo da FPTD, Margolin & Berkowitz (2000) apresentaram uma aplicação do CTRW em função das soluções para o FPTD, para uma ampla gama de regimes de transporte. As soluções numéricas desta função de distribuição foram realizadas para os diferentes intervalos de valores do parâmetro β , sendo comparadas com dados reais de medidas de traçadores nas curvas de saída.

O modelo CTRW foi desenvolvido em uma ferramenta de otimização (B. Berkowitz et al., 2001) e foram examinados um conjunto de soluções analíticas baseadas na teoria, que foi avaliada numericamente com a aplicação do FPTD e utilizadas para analisar os históricos de concentração dos testes. A teoria do CTRW leva em conta a dispersão com um comportamento não Fickiano, que não pode ser levado em conta com o modelo ADE. Estas soluções têm sido integradas em uma série de funções externas usando a ferramenta GRACE (<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>). Esta ferramenta é um pacote que produz uma matriz de dados em duas dimensões, no ambiente de programação WYSIWYG. Anos mais tarde, Margolin & Berkowitz (2004) mostraram a necessidade de modificar as soluções para o FPTD e desenvolveram umas soluções das concentrações para o intervalo de $0.5 < \beta < 1$. Assim, determinou-se uma boa concordância das soluções pela teoria do CTRW com as distribuições simuladas com a PDF. Além disso, as distribuições simuladas com o FPTD renderam uma boa

aproximação para diferentes distribuições estáveis de Lévy com o crescimento do parâmetro β ao longo do comprimento.

No estudo de meios porosos fraturados, Kosakowski et al. (2001) utilizaram a teoria do CTRW para analisar um teste de traçadores. As técnicas de convolução da teoria do CTRW foram incorporadas para considerar o transporte entre as diferentes regiões que possuem padrões de diferentes heterogeneidades.

B. Berkowitz et al. (2002) construíram um esquema numérico prático, similar aos modelos gerados para os meios porosos já estudados, porém levando em conta o efeito das heterogeneidades não consideradas (conhecidas como pequenas heterogeneidades). Os autores compararam o modelo ADE, com a teoria do CTRW e com modelos derivados a partir destas teorias.

Levy & Berkowitz (2003) determinaram, em experimentos de laboratório, uma ampla variedade de histórico de concentração para meios porosos heterogêneos que foram avaliadas com o modelo ADE e com o modelo CTRW. As heterogeneidades podem gerar padrões de transporte não Fickiano, identificando assim uma chegada antecipada do fluido e a presença de caudas ao longo do tempo no histórico de concentração. Foram conduzidos dois experimentos em escala de laboratório com areia limpa de diferentes tamanhos de grão. Três granulometrias, uma com areia do mesmo tamanho de grão (homogêneo), outra com areia de dois tamanhos de grão e um último experimento no qual se empregou areia de três diferentes tamanhos de grão. O cloreto de sódio, utilizado como fluido, foi monitorado na saída do meio poroso. Nas três medidas dos experimentos, a teoria do CTRW apresentou um melhor ajuste no histórico de concentração ao ser comparada com o modelo ADE. Anos mais tarde, Di Donato et al. (2003) mostrou no seu trabalho a importância da simulação numérica por meio da simulação em tubos de corrente com uma grade fina para demonstrar que o transporte não Fickiano (anômalo) resulta exclusivamente do movimento advectivo em um sistema heterogêneo. O modelo de simulação foi representado por um arenito de canal do Mar do Norte. Todas as características foram consistentes com o transporte não Fickiano e descrito em função do parâmetro β , que é caracterizado por apresentar caudas nos históricos de concentração para longos tempos. Assim β depende do grau de heterogeneidade e da injeção uniforme do fluido no meio poroso.

A. Cortis, Gallo, et al. (2004) desenvolveram um método numérico para o transporte do fluido em um meio poroso heterogêneo. O método baseia-se em uma estrutura unificada que considera os diferentes níveis de incerteza associados à caracterização das heterogeneidades

para diferentes escalas espaciais. As heterogeneidades não conhecidas (ou heterogeneidades de pequena escala) foram tratadas probabilisticamente, usando a teoria do CTRW e deterministicamente para escalas maiores, levando em conta o termo de memória da equação Fokker-Planck (FPME) e o termo de concentração de fluxo generalizado. Métodos numéricos foram empregados para quantificar o transporte em duas dimensões, com o termo de memória. A partir dos resultados, concluíram que a cauda no histórico de concentração é alcançada a partir do termo de memória e os efeitos nos tempos de chegada são controlados pelo termo da concentração de fluxo generalizada.

No trabalho de A. Cortis, Chen, et al. (2004) uma série de históricos de concentração foram determinados nos experimentos, empregando-se traçadores e usando materiais granulares (areias bem selecionadas, e areias não consolidadas) e estes autores propuseram que o efeito da escala de poro pode explicar as caudas no histórico nos tempos longos, determinando uma distribuição das taxas de transferência das partículas.

A. Cortis & Berkowitz (2004) reavaliaram as teorias desenvolvidas em experimentos de dispersão de traçadores em meios parcialmente saturados e totalmente saturados. Foram selecionados um conjunto de experimentos laboratoriais para implementar a teoria do CTRW, usando uma ferramenta desenvolvida em MATLAB, aplicando assim as soluções do equacionamento do CTRW (A Cortis et al., 2013b). Anos depois, Bijeljic & Blunt (2006) estabeleceram uma metodologia para explicar o comportamento da dispersão em função do número de Peclet. Os autores analisaram os experimentos, comparando-os com a modelagem em escala de poro e a teoria do CTRW, mostrando assim que para elevados números de Peclet, a dispersão é definida como uma equação da PL e o regime difusivo é definido para um número de Peclet pequeno. Ainda identificaram, diferentes regimes de dispersão com o modelo CTRW, dependendo do valor do número de Peclet.

B. Berkowitz & Scher (2009) reavaliaram as medidas de dispersão em um meio heterogêneo, usando um espectro completo da PDF, obtido a partir de cálculos analíticos e de simulações numéricas. Os autores apresentaram as principais características do espectro da lei de potência truncada (TPL), obtendo assim o melhor ajuste no histórico de concentração. O experimento foi conduzido no laboratório em duas células de fluxo com areia empacotada, com tamanhos de grãos diferentes e em condições de saturação específicas. As dimensões foram 0,86 metros de comprimento, 0,45 metros de altura e 0,10 metros de espessura. A solução do

CTRW foi baseada no modelo TLP com o t_2 sendo o limite superior da TPL, tendendo ao infinito e um tempo de experimento maior do que o tempo t_1 , o limite inferior da TPL.

Srinivasan et al. (2010) apresentaram um algoritmo baseado no transporte de partículas, o qual elimina a necessidade de suposições, ao se limitar a aplicabilidade da teoria do CTRW. Isto permite que o processo estocástico que representa os incrementos aleatórios espaciais e temporais possa ser relacionado ao espaço e ao tempo, sendo estacionário ou não estacionário, e apresentando distribuições arbitrárias. A abordagem refere-se à trajetória das partículas como um processo estocástico e descrito por um conjunto de equações de Langevin, representando a teoria do CTRW.

Rubin et al. (2012) apresentaram dados experimentais na investigação de transporte de traçadores passivos e reativos em solos naturais. Foram examinados dois conjuntos de colunas com material empacotado no laboratório. Os traçadores do primeiro experimento foram brometo (passivo) e marcadores de atrazina (reativo), enquanto o segundo experimento apresentou novos dados com brometo e álcool tribromoneopentyl (TBNPA), um retardador como um soluto reativo. A partir deste estudo, concluiu-se que o transporte com o brometo, para todos os casos é não Fickiano, causado pelas heterogeneidades do material empacotado.

Jiang & Wu (2013) aplicaram com sucesso a teoria do CTRW para o transporte em um meio homogêneo. Foram simuladas aleatoriamente esferas empacotadas com diâmetros iguais e a teoria do CTRW foi usada para a análise dos dados simulados. A partir dessa análise, os autores concluíram que existe um transporte não Fickiano fraco no meio poroso homogêneo, porém essa anomalia no transporte é maior, com o aumento do número de Peclet. Além disso, os autores explicaram as probabilidades de aprisionamento das partículas do soluto em regiões estagnadas, podendo ser uma base para identificar o comportamento não Gaussiano.

No trabalho de Engdahl et al. (2013), a distribuição da idade do aquífero (águas subterrâneas) foi usada para estimar os parâmetros dos modelos do transporte Fickiano e não Fickiano. Foi desenvolvida uma deconvolução, baseada na relação da idade das águas subterrâneas, para a descrição do transporte, monitorado entre dois poços. O método foi demonstrado usando aquíferos idealizados em camadas e o transporte foi determinado pelo transporte não Fickiano, mostrando a dependência da escala.

2.1. MODELO ADE (Equação de convecção-dispersão)

Os mecanismos importantes em um sistema que transporta fluido são a advecção ou convecção e a dispersão. A advecção ou convecção refere-se ao transporte de massa devido ao escoamento do fluido ao longo da rocha e é representada pelo produto da porosidade, da velocidade intersticial e da concentração do soluto que entra no meio poroso, Equação 2.1 (Perkins & Johnston, 1963):

$$\vec{J}_a = \phi \vec{u} C \quad (2.1)$$

O vetor de fluxo da dispersão é apresentado na Equação 2.2:

$$\vec{J}_d = -\phi \bar{D} \nabla C \quad (2.2)$$

A dispersão é representada pelo tensor da dispersão. O coeficiente de dispersão é caracterizado por dois mecanismos; dispersão mecânica e difusão molecular, representados pela Equação 2.3:

$$\bar{D} = D_d + \bar{D}_m \quad (2.3)$$

O D com subscrito d representa a difusão molecular e com o subscrito m a dispersão mecânica. A equação de continuidade para o transporte de massa, considerando os componentes de convecção e dispersão, resulta na forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u} C) - \nabla \cdot (\bar{D} \nabla C) = 0 \quad (2.4)$$

2.1.1. Equacionamento diferencial normal e adimensional do modelo ADE

Um deslocamento viscoso e estável em um meio poroso linear, pode ser descrito pela equação de convecção-dispersão (Equação 2.5) (Brigham et al., 1990):

$$K_l \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.5)$$

Onde u é a velocidade intersticial (L/T) e o K_l é o coeficiente de dispersão longitudinal (L²/T). A Equação 2.5 é a ADE unidimensional, por isso é representada pelos parâmetros de velocidade intersticial e coeficiente de dispersão na direção do deslocamento.

Na forma adimensional, a Equação 2.5 é dada como:

$$\frac{1}{N_{Pe}} \frac{\partial^2 C_D}{\partial x_D^2} - \frac{\partial C_D}{\partial x_D} = \frac{\partial C_D}{\partial t_D} \quad (2.6)$$

Onde:

$$x_D = \frac{x}{L} \quad (2.7)$$

$$t_D = \frac{vt}{L} \quad (2.8)$$

$$C_D(x_D, t_D) = \frac{[C(x, t) - C_i]}{(C_1 - C_i)} \quad (2.9)$$

$$N_{Pe} = \frac{vL}{K_l} = \frac{qL}{A\phi K_l} \quad (2.10)$$

2.1.2. Soluções analíticas da ADE

2.1.2.1. Meio infinito (caso simples)

Para este caso, considera-se que o meio poroso se estende infinitamente nas duas direções da posição x . As condições de contorno definidas para este modelo são apresentadas na Tabela 2.1:

Tabela 2.1. Condições de Contorno para um meio infinito

1.	$x \rightarrow \infty$	$C(x, t) \rightarrow 0$
2.	$x = ut$	$C(x, t) = \frac{1}{2}$

A solução geral da equação com as condições de contorno anteriores é apresentada na Equação 2.11:

$$C = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - ut}{2\sqrt{k_l t}} \right) \quad (2.11)$$

Porém, na escala de laboratório, as medidas de concentração fluente são realizadas na saída do meio poroso. Assim é possível comparar as duas concentrações diferentes, a concentração fluente associada ao fluido, medida na saída e a concentração *in-situ*, que é a concentração dentro do meio poroso. A aplicação das condições de contorno afeta as soluções analíticas, mas sendo estas condições bem interpretadas é possível diferenciar a concentração fluente e a concentração *in-situ* (Brigham, 1974). A derivação da relação entre a concentração fluente e a concentração *in-situ* é dada pela Equação 2.12:

$$C' = \frac{q}{uA\phi} = C - \frac{K_l}{u} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.12)$$

Onde C' é a concentração fluente e o C é a concentração *in-situ*

2.1.2.2. Soluções analíticas para concentração fluente para um meio semi-infinito

As condições de contorno para o modelo semi-infinito são apresentadas na Tabela 2.2:

Tabela 2.2. Condições de contorno para um meio semi-infinito

1.	$x = 0$	$C = 1$
2.	$x \rightarrow \infty$	$C \rightarrow 0$

A solução analítica obtida aplicando-se as condições de contorno, é representada pela Equação 2.13 (Ogata & Banks, 1961):

$$C(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - ut}{2\sqrt{K_l t}} \right) + \frac{1}{2} e^{\left(\frac{ux}{K_l} \right)} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + ut}{2\sqrt{K_l t}} \right) \quad (2.13)$$

Outra forma para a solução analítica da ADE é obtida aplicando-se as condições de contorno adimensionais, apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Condições de Contorno adimensionais para um meio Semi-Infinito

1.	$x_D \geq 0$	$C_D(x_D, 0) = 0$
2.	$t_D \geq 0$	$C_D(\infty, t_D) = 0$
3.	$t_D \geq 0$	$C_D(0, t_D) = 1$

Assim a solução da equação em função dos parâmetros adimensionais é dada pela Equação 2.14:

$$C_D(x_D, t_D) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x_D - t_D}{2\sqrt{\frac{t_D}{N_{Pe}}}} \right) + e^{x_D * N_{Pe}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_D + t_D}{2\sqrt{\frac{t_D}{N_{Pe}}}} \right) \right] \quad (2.14)$$

Na equação da concentração, é importante destacar que se o tempo e o comprimento da amostra são suficientemente grandes, o efeito na entrada não afetará o resultado, e o segundo termo da equação tende a zero, sendo uma vantagem na solução analítica. Dessa forma, a solução da equação de concentração pode ficar na forma apresentada na Equação 2.15:

$$C(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - ut}{2\sqrt{K_l t}} \right) \quad (2.15)$$

A Equação 2.15 pode ser escrita na forma adimensional pela Equação 2.16:

$$C_D(x_D, t_D) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_D - t_D}{2\sqrt{\frac{t_D}{N_{Pe}}}} \right) \quad (2.16)$$

2.1.2.3. Soluções analíticas para concentração in-situ para um sistema semi-infinito, difusão na entrada.

As condições de contorno para a concentração *in-situ* de um sistema semi-infinito com difusão na entrada (caso particular) são apresentados na Tabela 2.4 (Brigham, 1974):

Tabela 2.4. Condições de Contorno para concentração *in-situ* em um meio semi-infinito

1.	$x = 0$	$C = 1 + \frac{K_l}{u} \frac{\partial C}{\partial x}$
2.	$x \rightarrow \infty$	$C \rightarrow 0$

A solução para este sistema é dada pela Equação 2.17 (Ogata & Banks, 1961):

$$C = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - ut}{2\sqrt{K_l t}} \right) + \frac{ut}{\sqrt{\pi K_l t}} e^{-\left(\frac{x-ut}{2\sqrt{K_l t}}\right)^2} - \left(\frac{u}{K_l} (x + ut) + 1 \right) \frac{1}{2} e^{\frac{ux}{K_l}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + ut}{2\sqrt{K_l t}} \right) \quad (2.17)$$

Na forma adimensional, a Equação 2.17 fica na forma da Equação 2.18:

$$C_D = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_D - t_D}{2\sqrt{t_D/N_{Pe}}} \right) + \frac{t_D}{\sqrt{\pi \cdot t_D/N_{Pe}}} \cdot e^{\left[-\left(\frac{x_D - t_D}{2\sqrt{t_D/N_{Pe}}}\right)^2\right]} - [N_{Pe}(x_D + t_D) + 1] \cdot \frac{1}{2} \cdot e^{(N_{Pe} \cdot x_D)} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x_D + t_D}{2\sqrt{t_D/N_{Pe}}} \right) \quad (2.18)$$

2.2. MODELO COATS & SMITH

Existem diferentes mecanismos que podem contribuir para o fenômeno de dispersão longitudinal, sendo estes listados a seguir:

1. Difusão molecular na direção do deslocamento;
2. Mistura turbulenta;
3. Processo de transporte lateral acoplado com a velocidade e o tempo de residência; incluindo a difusão de Taylor, causado pela interação dos perfis de velocidades nos espaços vazios com a difusão molecular lateral.
4. Taxa de transferência de massa entre a matriz porosa e a fase fluente.

Estes mecanismos promovem assimetrias no ajuste do modelo de difusão convencional, sendo assim, há necessidade de condições de contorno entre difusão e dispersão. A adição de

novos parâmetros para levar em conta esta assimetria, seguindo o modelo de capacitância no meio poroso, implica na presença de volume poroso que não está em contato com o deslocamento (Deans, 1963). Este modelo propõe uma mistura em uma célula e divide o meio em uma zona estagnada onde ocorre a transferência de massa e uma zona não estagnada caracterizada pela fração fluente. Este modelo de capacitância consiste em dois novos parâmetros: quantidade de volume estagnado e a taxa de transferência de massa (Coats & Smith, 1964).

As equações na forma adimensional do modelo Coats & Smith são representadas pelas Equações 2.19 e 2.20:

$$-\frac{\partial C_D}{\partial x_D} + \frac{1}{N_{pe}} \frac{\partial^2 C_D}{\partial x_D^2} = f \frac{\partial C_D}{\partial t_D} + (1-f) \frac{\partial C_D^*}{\partial t_D} \quad (2.19)$$

$$(1-f) \frac{\partial C_D^*}{\partial t_D} = N_{Da}(C_D + C_D^*) \quad (2.20)$$

Onde o C^* representa a concentração do volume estagnado, o f é o volume de poro acessível e N_{Da} é o número de Damkholer ($N_{Da} = K_m L / v$), com o qual é possível calcular o valor do coeficiente de transferência de massa K_m .

Aplicando a transformada de Laplace, as Equações 2.19 e 2.20 ficam na forma:

$$-\frac{\partial \bar{C}_D}{\partial x_D} + \frac{1}{N_{pe}} \frac{\partial^2 \bar{C}_D}{\partial x_D^2} = f[u * \bar{C}_D(u) - \bar{C}_D(0)] + (1-f)[u * \bar{C}_D^*(u) - \bar{C}_D^*(0)] \quad (2.21)$$

$$(1-f)[u * \bar{C}_D^*(u) - \bar{C}_D^*(0)] = N_{Da}(C_D - C_D^*) \quad (2.22)$$

Reduzindo a Equação 2.22 para calcular o valor da concentração do volume estagnado no espaço de Laplace:

$$(1-f) * u * \bar{C}_D^*(u) = N_{Da}(C_D - C_D^*) \quad (2.23)$$

$$\bar{C}_D^*(u) = \frac{N_{Da}}{(1-f) * u + N_{Da}} \quad (2.24)$$

Assim a Equação 2.21 pode ser reescrita e mostrada na Equação 2.25:

$$-\frac{\partial \bar{C}_D}{\partial x_D} + \frac{1}{N_{pe}} \frac{\partial^2 \bar{C}_D}{\partial x_D^2} = f * u * \bar{C}_D(u) + (1-f) * u * \bar{C}_D^*(u) \quad (2.25)$$

Pela substituição da Equação 2.24 na 2.25, a equação do modelo Coats & Smith fica na forma:

$$-\frac{\partial \bar{C}_D}{\partial x_D} + \frac{1}{N_{pe}} \frac{\partial^2 \bar{C}_D}{\partial x_D^2} = f * u * \bar{C}_D(u) + (1-f) * u * \frac{N_{Da}}{(1-f) * u + N_{Da}} \quad (2.26)$$

$$-\frac{\partial \bar{C}_D}{\partial x_D} + \frac{1}{N_{pe}} \frac{\partial^2 \bar{C}_D}{\partial x_D^2} - u * \left[f + \frac{(1-f) * N_{Da}}{(1-f) * u + N_{Da}} \right] * \bar{C}_D(u) = 0 \quad (2.27)$$

A seguir, para obter uma equação analítica, são apresentadas as condições de contorno no espaço de Laplace aplicados no modelo Coats & Smith, Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Condições de contorno aplicadas no modelo Coats & Smith

1.	$u = 0 \rightarrow$	$C_D(x_D, 0) = 0,$
2.	$x_D = 0 \rightarrow$	$C_D(0, u) = \frac{1}{u} + \frac{1}{N_{pe}} \frac{\partial \bar{C}_D}{\partial x_D}$
3.	$x_D = \infty \rightarrow$	$C_D(\infty, u) = 0$

A equação da concentração do modelo Coats & Smith em variáveis de Laplace, fica na forma, apresentada na Equação 2.28 (Vidal Vargas, 2015):

$$\bar{C}_D = \frac{1}{u} \frac{\exp \left[\frac{N_{pe}}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4 * u}{N_{pe}} \left(f + \frac{(1-f) * N_{Da}}{(1-f) * u + N_{Da}} \right)} \right] * x_D \right]}{\left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 * u}{N_{pe}} \left(f + \frac{(1-f) * N_{Da}}{(1-f) * u + N_{Da}} \right)} \right]} \quad (2.28)$$

2.3. MODELO DE CONCENTRAÇÃO TOTAL (MCT)

Para a construção do modelo de concentração total (MCT) é considerado o balanço de massa para um volume de controle. As características do sistema são: escoamento unidimensional, os fluidos são incompressíveis e miscíveis com densidades e viscosidade similares, e o meio poroso é homogêneo e isotrópico. Realizando o balanço de massa, a equação inicial considerada para o volume de controle é representada pela Equação 2.29 (Vidal Vargas & Trevisan, 2015).

$$-v \frac{\partial C_f}{\partial x} + K_l \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.29)$$

Devido às imagens da tomografia serem afetadas pela concentração do soluto, o fluido pode estar também depositado na rocha e é necessário considerar este processo conhecido como transferência de massa, consequência da interação rocha-fluido. Assim, o equacionamento que descreve este processo, está representado pela Equação 2.30.

$$K_m(C_f - C_r) = (1 - \phi) \frac{\partial C_r}{\partial t} \quad (2.30)$$

Onde o K_m representa o coeficiente de transferência de massa em unidades de 1/T (o T é unidade de tempo), os subscritos f e r do parâmetro de concentração representam o fluido e a rocha respectivamente e o ϕ representa a porosidade. É importante destacar que a concentração do fluido é diferente da concentração da rocha. Assim, as equações consideradas para o MCT são:

$$-v \frac{\partial C_f}{\partial x} + K_l \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.31)$$

$$K_m(C_f - C_r) = (1 - \phi) \frac{\partial C_r}{\partial t} \quad (2.32)$$

$$C = C_f + C_r \quad (2.33)$$

O MCT pode ser adimensionalizado considerando as mesmas equações adimensionais do modelo ADE, acrescentando o parâmetro do modelo Coats & Smith conhecido como número de Damkholer, representa pela Equação 2.34,

$$N_{Da} = K_m \frac{L}{v} \quad (2.34)$$

Assim, as equações adimensionais para o MCT são:

$$-\frac{\partial C_{Df}}{\partial x_D} + \frac{1}{N_{pe}} \frac{\partial^2 C_{Df}}{\partial x_D^2} = \frac{\partial C_D}{\partial t_D} \quad (2.35)$$

$$\frac{N_{Da}}{(1 - \phi)} (C_{Df} - C_{Dr}) = \frac{\partial C_{Dr}}{\partial t_D} \quad (2.36)$$

$$C_D = C_{Df} + C_{Dr} \quad (2.37)$$

Aplicando a transformada de Laplace no sistema de equações que constituem o MCT, as Equações 2.35, 2.36 e 2.37 ficam na seguinte forma:

$$-\frac{\partial \bar{C}_{Df}}{\partial x_D} + \frac{1}{N_{pe}} \frac{\partial^2 \bar{C}_{Df}}{\partial x_D^2} = u \bar{C}_D - C_D(0) \quad (2.38)$$

$$(1 - \phi)[u \bar{C}_{Dr} - C_{Dr}(0)] = N_{Da}(\bar{C}_{Df} - \bar{C}_{Dr}) \quad (2.39)$$

$$\bar{C}_D = \bar{C}_{Df} + \bar{C}_{Dr} \quad (2.40)$$

Na Equação 2.39, a expressão da esquerda, para tempos longos no espaço de Laplace é zero, fazendo com que a concentração do fluido e a da rocha sejam iguais. Com o intuito de evitar esta dificuldade, já que fisicamente as concentrações da interação rocha-fluido não são as mesmas, é inserido um parâmetro conhecido como fração de soluto (f_r), descrito no modelo Coats & Smith. Assim, a Equação 2.39 é descrita na forma:

$$\bar{C}_{Dr} = \frac{N_{Da} \bar{C}_{Df} f_r}{[(1 - \phi)u + N_{Da}]} \quad (2.41)$$

Rearranjando a Equação 2.41 e substituindo na Equação 2.40, é definida a concentração adimensional do fluido e a primeira e segunda derivada deste nas seguintes equações:

$$\bar{C}_{Df} = \bar{C}_D \left[\frac{(1 - \phi)u + N_{Da}}{(1 - \phi)u + N_{Da} + f_r N_{Da}} \right] \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_{Df}}{\partial x_D} = \frac{\partial \bar{C}_D}{\partial x_D} \left[\frac{(1 - \phi)u + N_{Da}}{(1 - \phi)u + N_{Da} + f_r N_{Da}} \right] \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{C}_{Df}}{\partial x_D^2} = \frac{\partial^2 \bar{C}_D}{\partial x_D^2} \left[\frac{(1 - \phi)u + N_{Da}}{(1 - \phi)u + N_{Da} + f_r N_{Da}} \right] \quad (2.44)$$

Substituindo as Equações 2.42, 2.43 e 2.44 na Equação 2.38, resulta:

$$-\frac{\partial \bar{C}_D}{\partial x_D} + \frac{1}{N_{pe}} \frac{\partial^2 \bar{C}_D}{\partial x_D^2} - u \bar{C}_D \left[\frac{(1 - \phi)u + N_{Da} + f_r N_{Da}}{(1 - \phi)u + N_{Da}} \right] = 0 \quad (2.45)$$

As condições de contorno no espaço de Laplace para o MCT esta descritas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Condições de contorno aplicadas no cálculo da concentração para o MCT

	C_{Df}	C_D
1.	$x_D = 0 \rightarrow \bar{C}_{Df} = \frac{1}{u}$	$x_D = 0 \rightarrow \bar{C}_D = \frac{1}{u} \left[\frac{(1 - \phi)u + N_{Da} + f_r N_{Da}}{(1 - \phi)u + N_{Da}} \right]$
2.	$x_D = \infty \rightarrow \bar{C}_{Df} = 0$	$x_D = \infty \rightarrow \bar{C}_D = 0$

Aplicando as condições de contorno na Equação 2.45, a concentração no espaço de Laplace para o modelo MCT resulta em (Vidal Vargas & Trevisan, 2015):

$$\bar{C}_D = \frac{1}{u} \left[\frac{(1 - \phi)u + N_{Da} + f_r N_{Da}}{(1 - \phi)u + N_{Da}} \right] \exp \left[\frac{N_{pe}}{2} \left\{ 1 - \sqrt{1 + \frac{4u}{N_{pe}} \left[\frac{(1 - \phi)u + N_{Da} + f_r N_{Da}}{(1 - \phi)u + N_{Da}} \right]} \right\} x_D \right] \quad (2.46)$$

2.4. TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X

A tomografia computadorizada de raios-X (TC) é uma técnica não destrutiva com uma ampla aplicação em várias disciplinas geológicas. Esta técnica revela a estrutura interna dos objetos, determinando assim, por exemplo, as variações de densidade ou da composição atômica. Um grande número de seções 2D podem ser obtidas a partir desta técnica. A TC vem sendo utilizada em importantes aplicações, como por exemplo, para o estudo da porosidade, em ensaios de deslocamento de fluidos, para a investigação da geologia na indústria do petróleo, na mecânica de rochas e na ciência dos solos (Mess et al., 2003).

2.4.1. Princípios da Tomografia Computadorizada

A tomografia computadorizada pode ser compreendida como uma técnica digital onde o feixe de radiação corta um espécime para revelar seus detalhes internos. Uma imagem de CT, uma “fatia”, corresponde a um corte axial do objeto em uma determinada posição e com uma pequena espessura do objeto, no qual está sendo feita uma varredura. A imagem CT está composta por uma matriz 512x512 de elementos de retrato (*pixels*), o número associado a cada elemento da imagem é denominado de Hounsfield (HU) ou número CT. Os elementos de volume (*voxels*) podem ser calculados pela multiplicação do *pixel* pela espessura da fatia ou corte tomográfico (Tetzner, 2008). Na Figura 2.2 encontra-se a representação dos elementos de volume e de retrato.

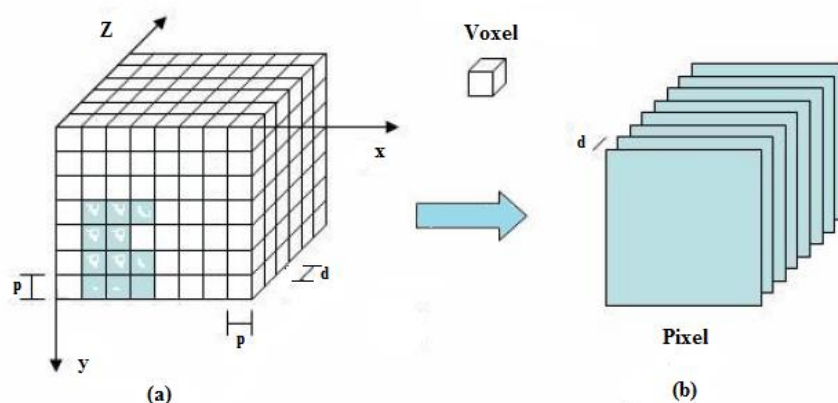


Figura 2.2. Representação dos elementos de volume e de retrato. Adaptado de Tetzner (2008)

A Figura 2.3 ilustra o processo de scanner da tomografia computadorizada (Withjack, 1988).

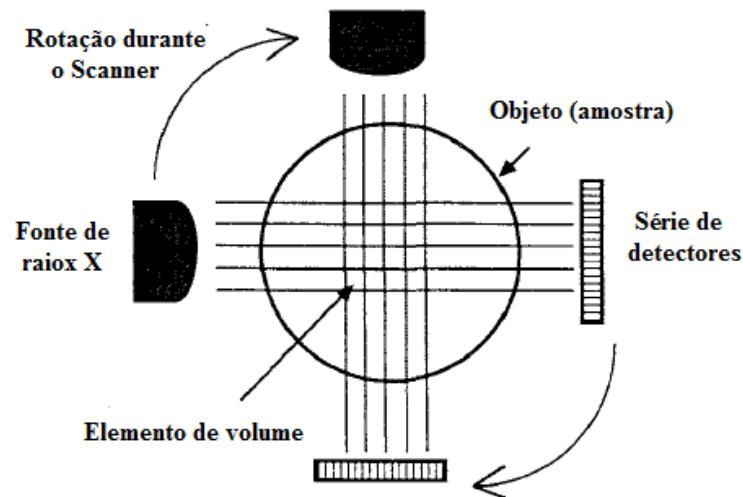


Figura 2.3. Ilustração do processo de scanner da tomografia computadorizada. Adaptado de Withjack (1988).

A tomografia computadorizada pode ser dividida em quatro etapas descritas a seguir:

1. **Produção de raios-X:** O feixe produzido é colimado em um leque estreito que define o plano, ou a localização da fatia ou da imagem da tomografia computadorizada.
2. **Aquisição de dados:** Vários detectores detectam a atenuação de raios-X medida ao longo de linhas discretas, através do objeto. As médias obtidas por um detector ao longo da linha é referida como uma projeção de dados. A rotação da fonte e detectores durante a varredura permite a aquisição da projeção dos dados ao longo de muitas linhas a partir de diferentes direções. Esta etapa envolve a descoberta dos coeficientes de atenuação para todos os elementos de volume ao longo das linhas entre a fonte e o detector.
3. **Exibição da imagem:** Os elementos exibidos na tela do tomógrafo representam o coeficiente de atenuação linear, que corresponde ao elemento de volume do objeto varrido. O software do tomógrafo, previamente instalado no computador, converte o coeficiente de atenuação em um valor numérico. A equação do CT é representada na Equação 2.47.

$$CT = \frac{K(\alpha - \alpha_b)}{\alpha_b} \quad (2.47)$$

Onde α , é o coeficiente de atenuação linear do material que ocupa o elemento de volume durante a varredura, α_b é o coeficiente para um material de referência (usualmente água) e K é uma constante (tipicamente K=1000).

2.4.2. Princípios técnicos das imagens da tomografia computadorizada

Para materiais com espessura h , pode ser combinada a lei de Bougher-Beer para expressar a intensidade detectada, I , do feixe dos raios-X, em termos da intensidade incidente I_o , conforme a Equação 2.48:

$$I = I_o \exp \left[\left(\frac{-\alpha}{\rho} \right) \rho h \right] \quad (2.48)$$

O α/ρ , é o coeficiente de atenuação mássico do material e ρ é a densidade. O coeficiente de atenuação mássico, multiplicado pela densidade, determina o coeficiente de atenuação linear. Morgan & Phil (1983) aplicaram a equação de intensidade para um feixe passando através de n elementos de igual comprimento, ao longo do caminho percorrido.

$$(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n) = \left(\frac{1}{L} \right) \ln \left(\frac{I_o}{I} \right) \quad (2.49)$$

Determinando os coeficientes agrupados à esquerda da Equação 2.49, define-se o conceito central do CT..

Determinação da saturação: A expressão para determinar a saturação pelo método empregado na tomografia computadorizada é baseada na Equação 2.49 para o escoamento através de um meio poroso. Assumindo, por exemplo, que os fluidos são água e óleo, a expressão para a determinação das saturações é (Withjack, 1988):

$$\alpha_{2p} = \alpha_o S_o + \alpha_w S_w \quad (2.50a)$$

$$1 = S_o + S_w \quad (2.50b)$$

O α_{2p} é o coeficiente da atenuação linear com dois fluidos ocupando o volume poroso. Na Equação 2.50a, α_o e α_w , representam os coeficientes de atenuação para o meio poroso completamente saturado com óleo ou com água, respectivamente.

Determinação da porosidade: O coeficiente de atenuação linear α_{1p} do elemento de volume, contendo o material da matriz da rocha e um fluido, pode ser mostrado como uma combinação linear de atenuações de cada material (Withjack, 1988):

$$\alpha_{1P} = (1 - \phi)\alpha_r + \phi\alpha_f \quad (2.51)$$

O ϕ é a fração de vazio da rocha e α_r e α_f são os coeficientes de atenuação linear do material da rocha e do fluido, respectivamente. Considerando duas medidas de atenuação, cada uma com diferente fluido ocupando o volume poroso, tem-se as Equações 2.52a e 2.52b.

$$\alpha_{1P}^1 = (1 - \phi)\alpha_r^1 + \phi\alpha_f^1 \quad (2.52a)$$

$$\alpha_{1P}^2 = (1 - \phi)\alpha_r^2 + \phi\alpha_f^2 \quad (2.52b)$$

Os subscritos 1 e 2 indicam a saturação da rocha com um determinado fluido (neste caso fluido 1 e fluido 2). Assume-se que o componente de atenuação da rocha é independente do fluido que ocupa os poros. Combinando e rearrajando as Equações 2.52a e 2.52b ,resulta na Equação 2.53:

$$\phi = \frac{\alpha_{1P}^1 - \alpha_{1P}^2}{\alpha_f^1 - \alpha_f^2} \quad (2.53)$$

Determinação da concentração (Vidal Vargas, 2015) : A concentração em uma posição específica pode ser estimada por interpolação do número CT em concentração de 100% e 0% medidas no local .A Equação 2.54 é utilizada para estimar tal concentração:

$$C_{ij} = \frac{100}{(CT_{100} - CT_0)}(CT - CT_0)_{ij} \quad (2.54)$$

O CT_{100} é o número CT medido na posição i da amostra saturada por 100% do fluido deslocante (Hounsfield), CT_0 é o número CT medido na posição i da amostra saturada por 100% do fluido deslocado (Hounsfield), e CT_{ij} é o número CT medido na posição i da amostra durante o deslocamento miscível no tempo j (Hounsfield).

3. MODELO CTRW (*Continuous Time Random Walk*)

As heterogeneidades de formações geológicas, em uma ampla gama de escalas, requerem teorias de transporte sofisticadas. Essas heterogeneidades apresentam-se em todas as escalas, desde a escala de poro, até a escala de bacia. O termo heterogeneidade pode ser referido à variação na distribuição das propriedades petrofísicas da formação, como também propriedades bioquímicas do meio, que afetam o transporte do soluto. Há três pontos básicos para entender este fato (Brian Berkowitz et al., 2006):

1. A alta heterogeneidades impossibilita a possibilidade de obter um conhecimento completo do espaço poroso no qual os fluidos são transportados.
2. Os caminhos atravessados pelo soluto são fortemente influenciados pelas heterogeneidades, bem como pelas condições iniciais que determinam os campos de fluxo.
3. A migração do soluto é sensível a todas as escalas de heterogeneidades, e deve ser levado em conta que pequenas escalas possam afetar significativamente o comportamento em escalas maiores.

Estudos com ressonância magnética, em condições de fluxo com materiais geológicos aparentemente “homogêneos” em escalas em laboratório, reportaram a existência de caminhos preferenciais de fluxo, que afetam fortemente o transporte do fluido. Esses caminhos são devido à presença de macroestruturas, bem como microestruturas que refletem heterogeneidades do tamanho dos grãos. O transporte não Fickiano ou transporte anômalo ocorre quando o fluido, em cada escala, experimenta um amplo espectro de velocidades e zonas estagnadas, resultante das heterogeneidades. O transporte não Fickiano é diferente do transporte Fickiano, o qual é modelado, explicita ou implicitamente pelo modelo ADE e outras variações do mesmo.

Para levar em conta o efeito da distribuição das propriedades (estatisticamente) em todo o transporte, deve ser considerada uma abordagem probabilística usando uma função de densidade probabilidade (PDF), que descreve as características principais do transporte. O efeito da presença de multi-escala na formação, deve ser considerado no comportamento do transporte. O CTRW é uma abordagem probabilística baseada em uma equação de densidade probabilidade nos tempos de transição gerados pela gama de heterogeneidades. A natureza do transporte não Fickiano é determinada pela forma funcional da equação de densidade probabilidade (PDF).

3.1. Formulação básica do modelo CTRW

No estudo do deslocamento do fluido em um meio poroso, devem ser considerados os diferentes tipos de transições. As transições envolvem tanto o descolamento devido à estrutura e heterogeneidades, como a duração do transporte entre os poros interconectados. A variação na distribuição das propriedades petrofísicas e geoquímicas do meio poroso causa também uma variação nas transições das partículas do soluto em diferentes velocidades, durante o deslocamento, entre zonas móveis e imóveis. Estas transições estão relacionadas ao transporte.

Cada transição pode ser quantificada com uma função de transferência de uma posição s a uma posição s' , $w(s, s')$, e é considerada em uma determinada escala espacial. A variação na distribuição do deslocamento espacial de $w(s, s')$ depende do tipo de transporte considerado em meios porosos. Por exemplo, na escala de poro, o comprimento de uma garganta interporosa gera uma janela de distribuição estreita. No entanto, as variações dessas distribuições, estão governadas pelo espectro de velocidade de campo, que é muito grande para meios altamente desordenados. Um exemplo claro é a distribuição do escoamento de fluidos em “tubos” interporosos, que é dominado pelos tempos de transição entre os diferentes poros. A distribuição temporal da PDF, é dada pela equação da lei de potência truncada (TPL) e as taxas de transferências de uma posição para outra ($w(s, s')$) que é dada por uma equação de conservação de massa, dominam a natureza do transporte.

A Equação Mestre (Master Equation-ME) é o ponto de partida, para abordar todos os processos que ocorrem no transporte e leva em conta as taxas totais que definem as transições.

Para definir a ME, é importante definir o significado de um processo estocástico para um movimento *Browniano*. O processo estocástico é basicamente a evolução no tempo de uma variável estocástica. Se Y é uma variável estocástica, o processo estocástico é $Y(t)$. Uma variável estocástica é definida, dependendo da especificação de um conjunto de possíveis valores, definido como “faixas” ou “conjunto de estados” e de uma distribuição probabilística sobre este conjunto. Esse conjunto de valores pode ser discreto (número de moléculas de um componente em uma mistura de reação), contínuo (a velocidade de uma partícula *Browniana*) ou multidimensional (Hizanidis, 2002).

A Figura 3.1, apresenta uma idéia intuitiva de um processo estocástico. Para sucessivos tempos, a maioria dos valores de probabilidade de Y são representados como pontos, definindo assim, uma provável trajetória do fluido.

A importância dos processos estocásticos está fundamentada, em que se pode estudar um sistema com um número maior de partículas, por isso não há necessidade de cálculos precisos, podendo considerar apenas as distribuições.

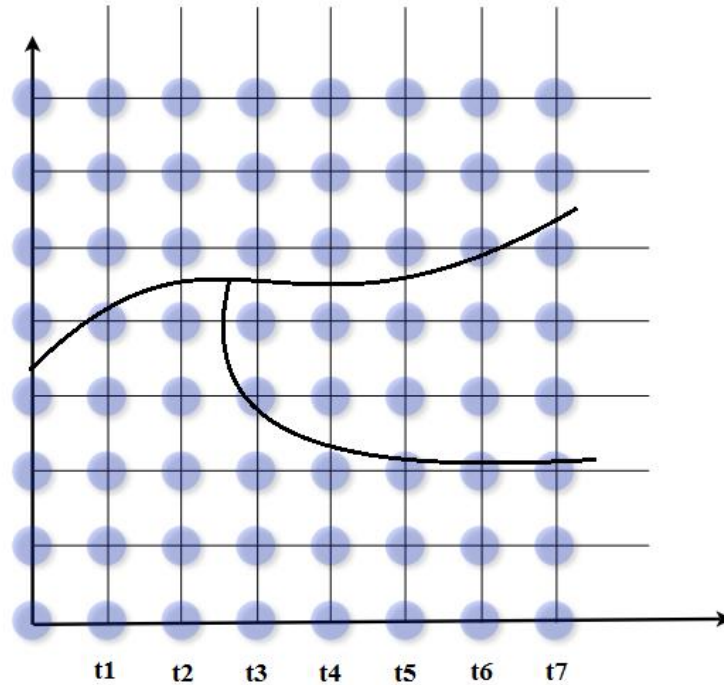


Figura 3.1. Processo estocástico no tempo para um conjunto de probabilidades. Adaptado de Hizanidis (2002)

Um exemplo claro de um processo estocásticos é o movimento Browniano, é o movimento de uma partícula que apresenta uma massa elevada, imerso em um fluido; constituído por partículas mais leves. A variável estocástica Y nesse caso pode ser a posição ou a velocidade da partícula Browniana, já que Y é uma variável estocástica, e não apresenta uma solução determinística. Para cada tempo (t), não existe um valor específico de Y , porém apresenta-se uma probabilidade para valores de Y .

Assim a ME (apresentada na Equação 3.1) é usada para descrever a evolução no tempo de um sistema que pode ser modelado, sendo exatamente um número de estados em determinado tempo, e pode ser tratado probabilisticamente.

$$\frac{\partial C(s, t)}{\partial t} = - \sum_{s'} w(s', s) C(s, t) + \sum_{s'} w(s, s') C(s' t) \quad (3.1)$$

As transições quantificam a taxa de transferência da posição s para a posição s' , considerado em escala espacial. Esta equação expressa a conservação da massa no ponto s e descreve a taxa de variação da concentração em s como função da distribuição de probabilidade do deslocamento de s para s' e de s' para s . Onde $C(s, t)$ é a concentração normalizada do fluido no ponto s e no tempo t em um domínio específico.

Na aplicação do CTRW, as taxas de transição descrevem os efeitos da velocidade sobre os movimentos das partículas. A ME não separa os efeitos da variação da velocidade dentro dos componentes advectivo e dispersivo.

A especificação das taxas de transferência $w(s, s')$, requer o conhecimento total do meio poroso, ou seja, uma caracterização total das heterogeneidades em todas as escalas. Devido à dificuldade de se obter um conhecimento total das heterogeneidades e para dar uma abordagem probabilística é importante considerar a Equação Mestre Generalizada (*Generalized Master Equation*-GME) em função também da distribuição do tempo, e requer conhecimento somente do estado passado da concentração. Assim, em função do espaço e do tempo, a GME pode ser representada por (Andrea Cortis et al., 2004).

$$\frac{\partial c(s, t)}{\partial t} = - \sum_{s'} \int_0^t \phi(s' - s, t - t') c(s, t') dt' + \sum_{s'} \int_0^t \phi(s - s', t - t') c(s', t') dt' \quad (3.2)$$

$\phi(s, t)$ é um termo de relaxação, definido pela teoria *Random Walk* (RW). A transição das taxas de distribuição é dependente do tempo, dependendo somente da distribuição ou da diferença entre as duas posições $s - s'$. Porém, a separação dos componentes advectivo e dispersivo ainda não foi definida.

Definida a GME, é importante definir a teoria RW, considerando assim uma sequência de deslocamentos, cada um com um número de passos fixo. Cada deslocamento é governado pelas distribuições espaciais e temporais. Uma série de s e t escolhidos aleatoriamente das distribuições gera um RW (Brian Berkowitz et al., 2006).

Pode ser definida uma relação linear para descrever a teoria RW, representada por:

$$P_n(s) = \sum_{s'} p(s - s') P_{n-1}(s') \quad (3.3)$$

$$\sum_s p(s) = 1 \quad (3.4)$$

Sendo $P_n(s)$ a probabilidade para que uma partícula do fluido seja encontrada após uma série de passos n .

A Equação 3.3 é determinada a partir do local de partida, começando em $n-1$ passos. Para uma série de passos maior que 1, é possível assumir que n é uma variável contínua, proporcional ao tempo e a probabilidade $P_{n-1}(s')$ e pode ser expandida em n passos, entre as posições $s - s'$. A expansão ficaria na forma:

$$P_{n-1}(s') = P_n(s') - \frac{\partial}{\partial n} P_n(s') \quad (3.5)$$

$$P_{n-1}(s') \approx P_n(s) + (s' - s) \cdot \nabla P_n(s) + \frac{1}{2} (s' - s)(s' - s) : \nabla \nabla P_n(s) - \frac{\partial}{\partial n} P_n(s) \quad (3.6)$$

3.2. Equacionamento diferencial do CTRW

A formulação do CTRW pode ser estendida como contínua no espaço. Muitos problemas modelados com CTRW apresentam uma equação de densidade de probabilidade, que permite que todos os momentos espaciais existam. Os momentos que representam os componentes advectivo e dispersivo são apresentados no Apêndice A1. Como consequência disso, pode ser gerada uma boa aproximação da expansão de Taylor, para uma faixa finita de taxas de transição. A expansão aplicada na teoria RW, é dada por:

$$c(s', t) = c(s, t) + (s' - s) \cdot \nabla c(s, t) + \frac{1}{2} (s' - s)(s' - s) : \nabla \nabla c(s, t) \quad (3.7)$$

O termo diádico $(s' - s)(s' - s) : \nabla \nabla$, se denota também como o produto tensor (B. Berkowitz et al., 2002).

Introduzindo a expansão de Taylor da concentração na GME, a equação diferencial parcial, para uma realização do domínio, fica na forma (B. Berkowitz et al., 2002):

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(s, t)}{\partial t} = & - \sum_{s'} \int_0^t \phi(s' - s, t - t') (s' - s) \cdot \nabla c(s, t') dt' \\ & + \sum_{s'} \int_0^t \phi(s - s', t - t') (s' - s) (s' - s) : \nabla \nabla c(s', t') dt' \end{aligned} \quad (3.8)$$

Onde os componentes advectivo e dispersivo estão representadas pelas Equações 3.9 e 3.10:

$$v_\psi = \sum_{s'} \phi(s, t) s \quad (3.9)$$

$$D_\psi = \sum_{s'} \phi(s, t) \frac{1}{2} ss \quad (3.10)$$

É importante definir a equivalência do termo de relaxação, mencionado anteriormente para reduzir a quantidade de parâmetros dentro da equação.

O termo de relaxação é definido como a representação do termo de memória no parâmetro do Kernel na ME, representado por (Kenkre et al., 1973):

$$k_{ij} = \phi(t) p(l - j) \quad (3.11)$$

$P(l - j)$ é a probabilidade no espaço que após do tratamento do equacionamento e pode ser apresentado em função da concentração e $\phi(t)$ representa o termo de relaxação na GME.

Assim, o termo de relaxação na forma de transformada de Laplace pode ser escrito conforme:

$$\tilde{\phi}(s, u) = \frac{u \tilde{\psi}(s, u)}{[1 - \tilde{\psi}(u)]} \quad (3.12)$$

Os componentes advectivo e dispersivo na forma de transformada de Laplace e em função do termo de relaxação, são apresentados nas Equações 3.13 e 3.14, respectivamente:

$$v_{\psi}(u) = \sum_{s'} \frac{u\tilde{\psi}(s,u)}{[1 - \tilde{\psi}(u)]} s \quad (3.13)$$

$$D_{\psi}(u) = \sum_{s'} \frac{u\tilde{\psi}(s,u)}{[1 - \tilde{\psi}(u)]} \frac{1}{2} ss \quad (3.14)$$

Na teoria probabilística, a função de densidade probabilidade pode ser definida de forma desacoplada. Sendo o produto de duas funções, uma no tempo e outra no espaço, independentes (A. Cortis, Gallo, et al., 2004; Dentz et al., 2004). Assim:

$$\psi(s, t) = \psi(t)p(s) \quad (3.15)$$

$$\sum_{s'} p(s) = 1 \quad (3.16)$$

A combinação da forma desacoplada com cada componente (advectivo e dispersivo) fica na forma:

$$v_{\psi}(u) = \sum_{s'} \frac{u\tilde{\psi}(u)}{[1 - \tilde{\psi}(u)]} p(s)s \quad (3.17)$$

$$D_{\psi}(u) = \sum_{s'} \frac{u\tilde{\psi}(u)}{[1 - \tilde{\psi}(u)]} p(s) \frac{1}{2} ss \quad (3.18)$$

Dividindo e multiplicando por um tempo característico de limite inferior definido como tempo de transição \bar{t} , é possível definir o termo de memória dentro do modelo CTRW (Andrea Cortis et al., 2004) na forma:

$$\tilde{M}(u) = \bar{t} \frac{u\tilde{\psi}(u)}{[1 - \tilde{\psi}(u)]} \quad (3.19)$$

O termo anterior é o termo de memória na forma desacoplada e os componentes advectivo e dispersivo estão representados por (a distribuição no tempo na forma de transformada de Laplace fica dentro do termo de memória, isolando os componentes só em função da distribuição espacial):

$$v_\psi = \frac{1}{\bar{t}} \sum_{s'} p(s) s \quad (3.20)$$

$$D_\psi = \frac{1}{\bar{t}} \sum_{s'} p(s) \frac{1}{2} s s \quad (3.21)$$

A GME para o transporte CTRW e o cálculo o perfil de concentração, sem e com o termo de memória, respectivamente, ficam:

$$\frac{\partial c(s, t)}{\partial t} = \int_0^t M(t - t') [-v_\psi(t - t') \cdot \nabla c(s, t') + D_\psi(t - t') : \nabla \nabla c(s, t')] dt' \quad (3.22)$$

$$u\tilde{c}(s, u) - c_o(s) = -\tilde{M}(u) [v_\psi \cdot \nabla \tilde{c}(s, u) - D_\psi : \nabla \nabla \tilde{c}(s, u)] \quad (3.23)$$

3.3. PDF da distribuição temporal: *Truncated Power Law* (TPL)

Como mencionado anteriormente, nas formações geológicas podem ser observadas heterogeneidades em escalas amplas, em diferentes ordens de magnitude. Baseado nisso, considera-se que o modelo pode ser caracterizado por uma equação de densidade de probabilidade (TPL), representando o transporte não Fickiano. O CTRW apresenta tais propriedades e pode modelar o transporte não Fickiano. No entanto, a TPL para valores de tempo, maiores que o limite superior da equação $t \gg t_2$, o transporte segue o comportamento normal. O tempo t_2 corresponde a um tempo de corte ou “*cutoff time*”, vindo a ser o limite superior da TPL. Para descrever o transporte pela TPL, o modelo é representado por (Dentz et al., 2004):

$$\psi(t) = \left[t_1 \tau_2^{-\beta} \exp(\tau_2^{-1}) \Gamma(-\beta, \tau_2^{-1}) \right]^{-1} \frac{\exp(-t/t_2)}{(1 + t/t_1)^{1+\beta}} \quad (3.24)$$

Onde $\tau_2 \equiv t_2/t_1$, e $\Gamma(a, x)$ é a função gama incompleta (Abramowitz & Stegun, 1972), para a faixa de $t_1 \ll t \ll t_2$, $\psi(t) \propto \tau^{-1-\beta}$. No transporte não Fickiano, o comportamento é anômalo para a faixa $0 < \beta < 2$. Para o tempo de transporte $t \gg t_2$ o transporte comporta-se como Fickiano. Para $\beta > 2$, o comportamento do transporte é Fickiano para $t \gg t_1$ e o tempo de

corte ou o “*cutoff time*” apresenta uma relevância menor para o comportamento do transporte (A. Cortis et al., 2004). No Apêndice A2, são apresentados o desenvolvimento do deslocamento principal e o desvio padrão (representando a velocidade e a dispersão respectivamente) para cada intervalo do parâmetro β .

A forma de Laplace da Equação 3.24, é:

$$\tilde{\psi}(u) = (1 + \tau_2 u t_1) \exp(t_1 u) \frac{\Gamma(-\beta, \tau_2^{-1} + t_1 u)}{\Gamma(-\beta, \tau_2^{-1})} \quad (3.25)$$

Para uma maior compreensão do modelo CTRW em diferentes cenários, com diferentes parâmetros fenomenológicos no deslocamento, foram criadas curvas tipo (teóricas) usando o modelo de Concentração Total (MCT) desenvolvido por (Vidal Vargas, 2015), descrito anteriormente, estas curvas serão apresentadas na seção 5.7 de análise de resultados. Com o MCT foi possível calcular diferentes curvas para três diferentes seções do meio poroso, com uma fração de soluto constante igual a 0.1 e uma porosidade efetiva constante igual a 0.10.

Os parâmetros fenomenológicos variados na seção 5.1 são; o número de Damkholer (N_{Da}) e o número de Peclet (N_{Pe}). Para o caso do N_{Da} , os valores considerados nas curvas tipo foram de 0.1, 1 e 10, para o N_{Pe} , os valores considerados foram de 0.1, 1, 50 e 100. As posições adimensionais consideradas nas curvas foram 0.25, 0.5 e 1.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais empregados, a descrição das metodologias utilizadas e desenvolvidas, bem como dos equipamentos usados para a execução dos experimentos.

A seguir apresenta-se a descrição da preparação dos fluidos de saturação, bem como o procedimento experimental para determinar as propriedades dos fluidos utilizados.

4.1. Propriedades dos fluidos para os ensaios de deslocamento

Inicialmente, executou-se um teste preliminar, no qual foi empregado uma solução 10 g/L de Iodeto de Sódio (NaI) e água destilada. A amostra foi saturada com a solução de NaI e posteriormente realizou-se o deslocamento com água destilada, sendo o número CT do fluido determinado a partir da TC de raios-X. Observou-se valores de CT próximos para ambos os fluidos, o que impossibilitou a construção do histórico de concentração. Sendo assim, a concentração da solução de NaI foi alterada para um valor de 100 g/L, com a finalidade de aumentar a diferença entre o número do CT dos fluidos; o que permitiu a obtenção dos perfis de concentração.

As soluções de NaI (tanto de 10g/L como de 100g/L), foram preparadas e posteriormente desaeradas para utilização nos ensaios experimentais. O preparo da solução consistiu em pesar o sal de acordo com as concentrações desejadas, misturar o sal e a água destilada em um kitasato e assim homogeneizá-la a com auxílio de um agitador magnético e finalmente submeter a solução ao vácuo, conforme apresentado na Figura 4.1. Tal processo foi realizado com uma bomba de vácuo Oerlick Trivac para eliminar o ar presente nos fluidos, evitando dessa forma que o ar fique aprisionado no meio poroso durante a injeção e o deslocamento dos fluidos.

A densidade e viscosidade dos fluidos foram medidas utilizando respectivamente o densímetro de marca Anton Paar DMA 4500 e o reômetro rotativo Haake Mars III da marca Thermo Scientific, mostrados na Figura 4.2. As propriedades dos fluidos são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Propriedades dos fluidos usados nos Experimentos

	Água doce	Solução de NaI (100 g/l)
Densidade (g/cc)	0,998	1,072
Viscosidade (cp)	1,039	1,120



Figura 4.1 Processo de desaeração da solução de iodeto de sódio.



(a) Densímetro

(b) Reômetro

Figura 4.2. Equipamentos utilizados nas medidas das propriedades físicas dos fluidos, (a) densímetro e (b) reômetro.

Para monitorar a concentração do fluido na saída da amostra e identificar se a amostra estava 100% saturada com o fluido deslocante, determinou-se a condutividade das alíquotas coletadas em tempos pré-estabelecidos. A partir dos dados de condutividade, foi realizada uma curva de calibração do efluente (fluido coletado na saída). Em tempos pré-estabelecidos, as alíquotas foram coletadas e analisadas utilizando-se um condutivímetro. As curvas de condutividade são apresentadas no próximo capítulo, comparando assim as condutividades dos fluidos, com a curva de calibração para saber o momento onde é possível supor que a amostra está 100% saturada com o fluido deslocante. O condutivímetro usado foi um DM-3P da Digimed, porém a limitação do equipamento é de medidas de concentrações de até 10 g/L. Devido a isso, a curva de calibração foi construída com a diluição da solução de 100 g/L. Coletou-se uma alíquota de 5ml de efluente (fluido coletado na saída), que foi diluída para atingir a concentração limite do condutivímetro e assim ser possível a realização da leitura da amostra. Na saída do porta-testemunho, foram instaladas duas válvulas para facilitar a coleta do fluido. A diluição realizada na curva de calibração antes do início do deslocamento e a diluição realizada durante a execução dos testes deram bons resultados.

4.2. Caracterização petrofísica da amostra

Os testes foram realizados com uma amostra proveniente da pedreira Atol, localizada no Membro do Morro do Chaves na Bacia de Sergipe-Alagoas. Trata-se de um afloramento de rocha carbonática com propriedades petrofísicas similares a rochas carbonáticas do Pré-sal brasileiro. Na Figura 4.3 é apresentada a pedreira Atol.

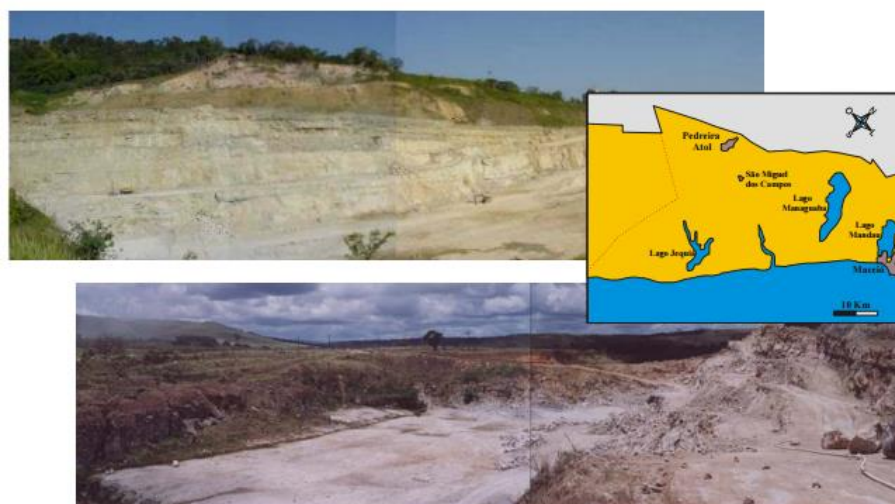


Figura 4.3 Localização da pedreira Atol. Adaptada de Nogueira et al. (2003)

Reservatórios constituídos por rochas carbonáticas ocorrem na margem leste brasileira e na margem oeste da África, com deposição relacionada à fase de abertura do Oceano Atlântico, sendo estes reservatórios constituídos principalmente por coquinas. Depósitos análogos à Bacia de Campos, ocorrem na Bacia de Santos e na Bacia Sergipe-Alagoas, representados pela formação Morro do Chaves (Belila, 2014). A Bacia Sergipe-Alagoas localiza-se na cidade de São Miguel, no Estado de Alagoas, onde afloram sucessões de rochas carbonáticas, ocupando uma área de 3500 km² aproximadamente, a localização da bacia é mostrada na Figura 4.4.

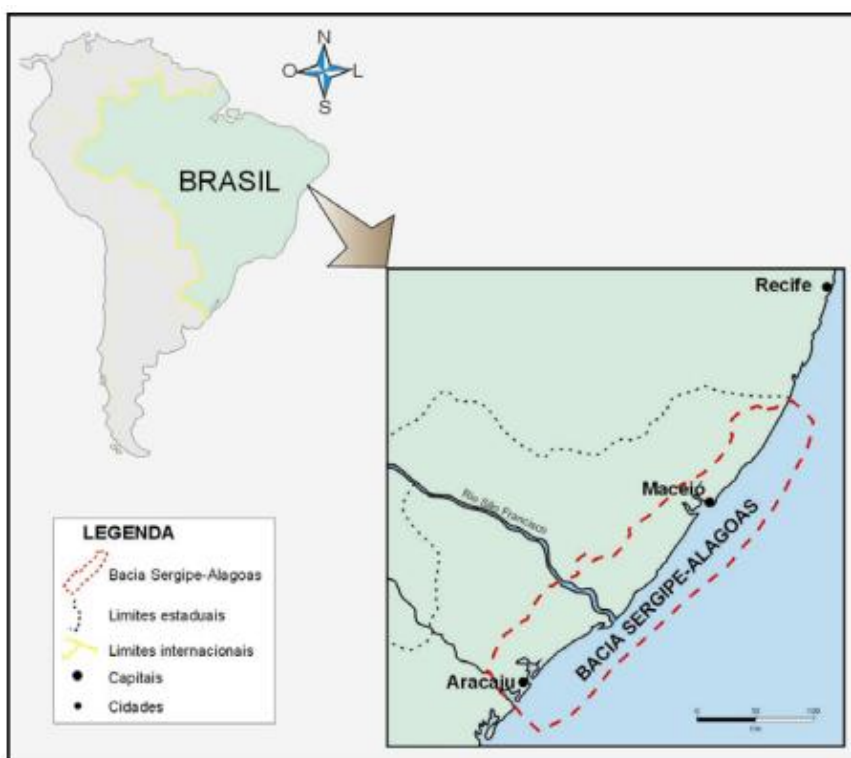


Figura 4.4 Mapa da localização da Bacia Sergipe-Lagoas. Adaptado de Nogueira et al. (2003)

As características da amostra de coquina, empregada nos experimentos, são apresentadas na Tabela 4.2:

Tabela 4.2. Características da amostra de coquina

Amostra	Coquina
Massa (g)	3231,63
Diâmetro (cm)	4,9
Comprimento (cm)	73,6
Porosidade (%)	10,855
Permeabilidade (mD)	19,6
Volume poroso (cc)	150,66

Para se obter uma medida mais precisa do número CT dos fluidos, foram adaptados tubos na entrada e na saída dos difusores do porta-testemunho, como apresentado na Figura 4.5. Essa adaptação foi realizada, pois nos experimentos apresentados em (Vidal Vargas, 2015) apresentou-se segregação dos fluidos e houve dificuldade em medir o CT. Uma modificação foi realizada na dimensão do tubos para melhorar a medida, diminuindo-se o comprimento para 3 cm e o diâmetro para $\frac{1}{4}$ polegada.



Figura 4.5 Configuração do porta-testemunho

Após a união dos tubos com a rocha e o difusor, a amostra foi montada e envolvida por um cilindro de borracha em um porta-testemunho constituído por dois difusores (na entrada e saída) sob uma pressão de confinamento de 1500 psi, utilizando-se água como fluido hidráulico.

Após a montagem, foram determinadas as propriedades petrofísicas da amostra antes e após a limpeza da amostra. Na medição da porosidade utilizou-se um porosímetro a gás ULTRA-PORE 300 da Corelab Instruments dos Estados Unidos de América (EUA) (Figura 4.6). O nitrogênio da marca Air Liquid Brasil Ltda., foi utilizado como gás.



Figura 4.6 Medida da porosidade com o porosímetro ULTRA-PORE 300.

Para a medição da permeabilidade a gás foi utilizado o permeabilímetro ULTRA-PERM 500 da Corelab Instruments dos Estados Unidos de América (EUA), empregando-se ar comprimido, como ilustrado na Figura 4.7.



Figura 4.7 Medida da porosidade com o permeabilímetro ULTRA-PERM 500.

4.3. Procedimentos experimentais

A partir da mudança da concentração da solução de NaI para 100g/L e sabendo-se que também ia ser empregada água destilada como fluido de deslocamento, foram definidas as condições para os ensaios experimentais. Os testes de descolamento totalizaram 3 ensaios; denominados: Experimento-01, Experimento-02 e Experimento-03. Os Experimentos 01 e 03 foram realizados deslocando-se a solução de iodeto de sódio com água destilada e o Experimento-02 deslocando-se água destilada com a solução de iodeto de sódio. A seguir encontra-se a descrição das etapas que constituem o procedimento experimental: limpeza e secagem da amostra, saturação da amostra e ensaios de deslocamento.

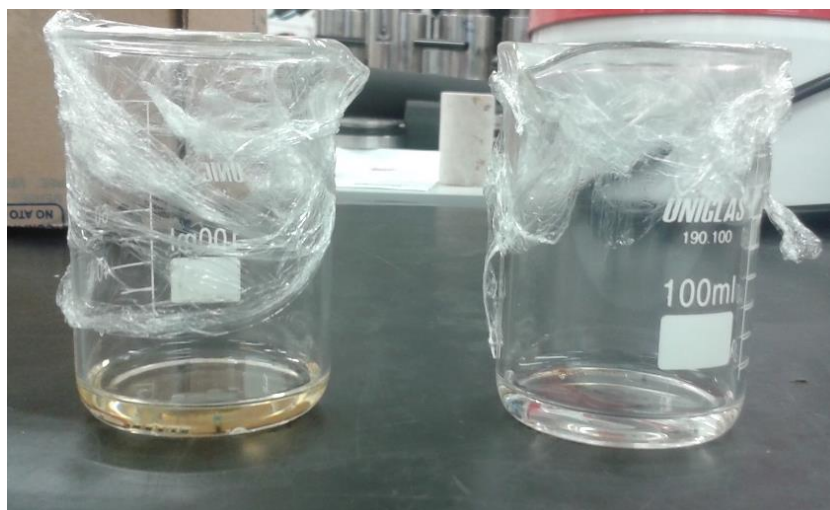
4.3.1. Limpeza e Secagem da amostra

O procedimento para a limpeza da amostra foi constituído por três etapas: injeção de tolueno para remoção de compostos orgânicos, metanol para remoção de sais e ar comprimido para secar a amostra. A limpeza foi executada rigorosamente, pois a amostra já havia sido usada em outros testes experimentais, portanto, vestígios de sais inorgânicos poderiam estar presentes na amostra. Logo, a limpeza garantiu a remoção de quaisquer compostos que porventura poderiam estar depositados na coquina. A Figura 4.8 mostra a montagem da limpeza efetuada na amostra. O ensaio experimental anterior, no qual empregou-se a mesma amostra de coquina, encontra-se descrito na Tese de doutorado de (Vidal Vargas, 2015); dois fluidos de saturação foram utilizados: uma solução de iodeto de sódio (NaI) de 100 g/L e uma solução de cloreto de sódio (NaCl) de 50 g/L.



Figura 4.8 Montagem da limpeza com tolueno e metanol.

Para efetuar a limpeza, foi injetado tolueno durante 36 horas com uma vazão de 0.5 cc/min, sendo que as mesmas condições foram utilizadas na injeção do metanol. O metanol foi escolhido por ser capaz de solubilizar tanto iodeto de sódio como cloreto de sódio. É possível observar as colorações do efluente na saída, neste caso, do metanol na Figura 4.9 ((a) à direita no início da injeção e (b) à esquerda após 30 horas de injeção), indicando a remoção de sais no meio poroso referente aos testes de (Vidal Vargas, 2015).



(a) Início da injeção (b). Após 30 horas de injeção

Figura 4.9 Colorações do metanol no final da Limpeza

Para o processo de secagem, foi conectada uma linha de ar comprimido no difusor da entrada do porta-testemunho, injetando-se ar comprimido durante 96 horas para garantir a secagem da amostra. Após a limpeza, a amostra foi submetida novamente às medidas de porosidade e permeabilidade, com o intuito de verificar se houve mudança nestas propriedades após a limpeza.

4.3.2. Saturação da amostra

Após a limpeza e secagem, realizou-se o vácuo na amostra com uma bomba de vácuo Oerlikon Trivac da marca Leybold durante 60 horas, para posterior saturação da amostra. A montagem do aparato experimental para a realização do vácuo, ilustrado na Figura 4.10, foi feita na sala do tomógrafo uma vez que o porta-testemunho deve permanecer na mesma posição desde o início do teste, ou seja, desde a primeira tomografia da amostra seca, com a amostra saturada e durante todo o ensaio experimental. Uma vez alcançado o vácuo, inicia-se o processo de saturação inicial com a solução de NaI de 100 g/L por embebição espontânea.

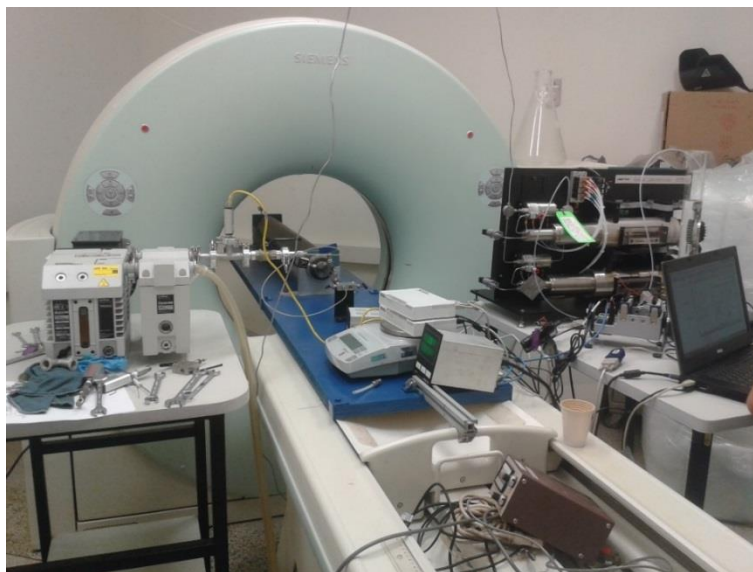


Figura 4.10. Montagem do vácuo com a solução de iodeto de sódio.

4.3.3. Ensaios de deslocamento

Foram realizados três experimentos após a execução do teste de deslocamento inicial, sendo eles denominados: Experimento-01, Experimento-02 e Experimento-03. Nos Experimentos-01 e 03 a rocha foi saturada com a solução de iodeto de sódio (NaI) de 100 g/L e este fluido foi deslocado com água destilada. Para o Experimento-02, a rocha foi saturada com água destilada e este fluido foi deslocado com a solução de iodeto de sódio (NaI) de 100 g/L. Na realização do Experimento-01 e o Experimento-02, o porta-testemunho foi mantido na mesma posição, somente o fluido de saturação foi trocado. No Experimento-03, a posição do porta-testemunho foi modificada para a posição contrária à posição dos primeiros dois experimentos. Cada experimento teve uma duração de aproximadamente 1.400 a 1.700 minutos. Após a saturação da amostra com o fluido injetado, o ensaio de deslocamento consistiu basicamente em injetar o fluido deslocante que se encontrava armazenado em um recipiente de vidro (posicionado em uma balança digital para o controle da massa do fluido injetado) na entrada do porta-testemunho. A injeção foi realizada por uma bomba volumétrica Quizix da Vindum Engineering (EUA), a vazão constante. O fluido deslocante percorreu o meio poroso deslocando o fluido de saturação e o efluente foi coletado na saída do porta-testemunho para posterior análise de condutividade. Também o efluente foi coletado em uma proveta que se encontrava posicionada em uma balança digital para controle da massa do efluente. A concentração do fluido no meio poroso foi determinada por meio das imagens de tomografia computadorizada

de raios-X. A tomografia foi realizada em tempos pré-estabelecidos para cada experimento executado. A Figura 4.11 mostra o aparato experimental, que é composto basicamente dos seguintes equipamentos: balança digital, bomba volumétrica, porta-testemunho, transdutor de pressão, vidrarias, conexões, válvulas e notebook.

O software LABVIEW 2009 foi utilizado para o monitoramento da coleta dos dados do experimento, nominalmente: pressão de injeção, massas na entrada e na saída, pressão de confinamento (*overburden*), vazão e volume de fluido injetado pela bomba. Foi utilizada uma bomba volumétrica Quizix da Vindum Engineering (EUA), que basicamente consiste em dois pistões, para injetar o fluido deslocante armazenado em um recipiente de vidro (neste caso, um erlenmeyer). Para medir as massas foram empregadas duas balanças digitais Adventurer da Ohaus, que forneceram as massas dos fluidos na entrada e na saída. O volume do fluido da saída foi armazenado em uma proveta de 500 ml, sendo possível realizar a leitura do volume e compará-lo com o registrado no software LABVIEW. Também foi usado um transdutor de pressão, para a medição da pressão de confinamento (*overburden*), monitorada para não ser ultrapassada pela pressão de injeção. O valor da pressão de confinamento foi registrado através do software LABVIEW 2009. Finalmente foi usado um notebook, onde foi instalado o software LABVIEW 2009 para registro das medições dos parâmetros já mencionados. O esquema ilustrativo final da montagem dos equipamentos, o porta-testemunho e acessórios no tomógrafo, são mostrados na Figura 4.11.

4.4. Aquisição e tratamento de dados

Após a execução dos testes de deslocamento, os dados foram armazenados por meio da utilização do software LABVIEW, previamente instalado e configurado para o aparato experimental usado durante o experimento. Entre os dados armazenados estão; os dados de pressão de injeção da bomba Quizix, as massas na entrada e saída do porta-testemunho, a pressão de confinamento, a vazão constante da bomba de injeção. Os dados foram adquiridos a cada intervalo de tempo de 30 segundos, garantindo-se o monitoramento destes valores nos próprios equipamentos e com os valores registrados pelo software.

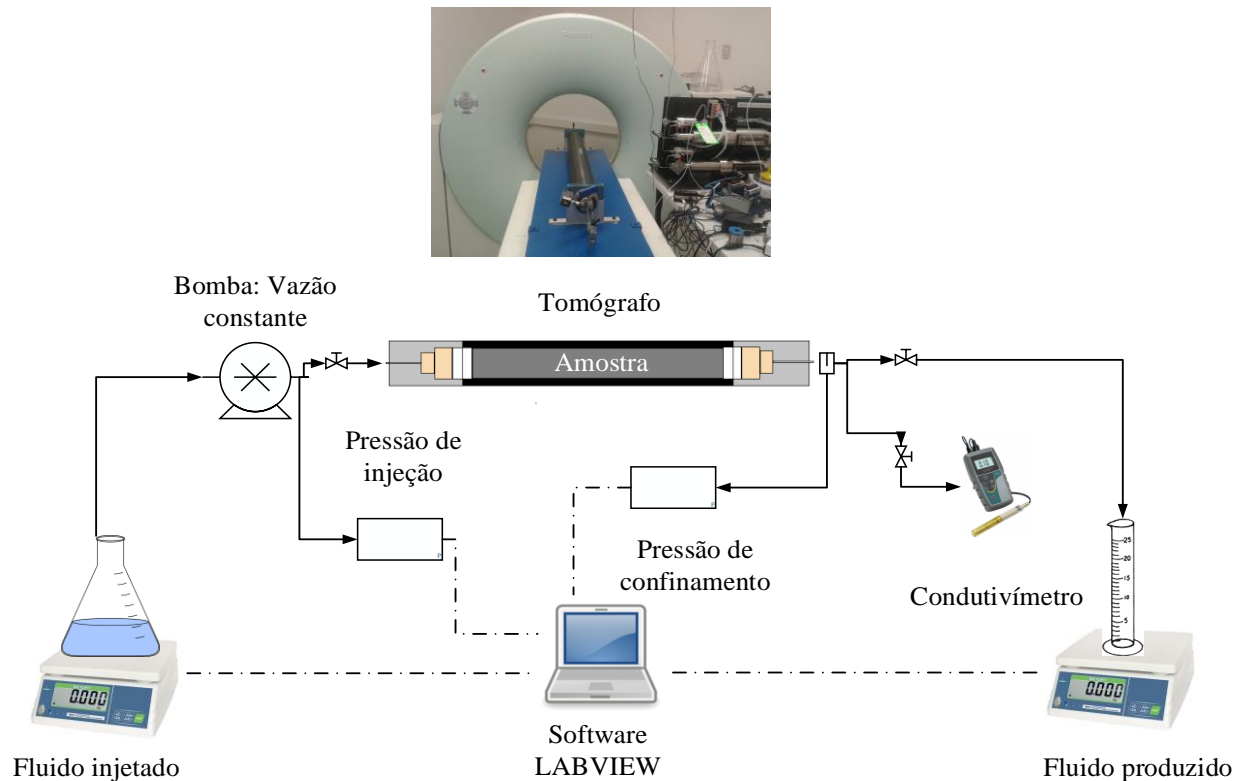


Figura 4.11. Esquema dos equipamentos no ensaio experimental

4.4.1. Aquisição e tratamento das imagens obtidas por TC de raios-X

Durante os experimentos, empregou-se o tomógrafo médico helicoidal Somaton Spirit da Siemens (Figura 4.12). As tomografias foram realizadas em intervalos de 30 min e 60 min aproximadamente. A reconstrução de imagem foi feita a cada 6 milímetros do testemunho, gerando-se 122 imagens no total. As imagens foram reconstruídas por meio do algoritmo SureView da Siemens (reconstrução com matrizes de 512x512 pixels), do próprio equipamento. Para cada experimento foram realizadas aproximadamente 21 tomografias, nos intervalos de tempo mencionados, até alcançar a saturação total da amostra, monitorada pela condutividade do fluido de saída. Para cada um dos testes executados, foram injetados aproximadamente 4.7 volumes porosos (em torno de 709 ml)

Para o tratamento das imagens, empregou-se primeiramente o software OSIRIS, programa para a manipulação de imagens médicas, para um pré-processamento das imagens. A visualização de todas as imagens no OSIRIS permitiu eliminar imagens que não constituíam a

amostra, como por exemplo, os difusores na entrada e na saída. O software também é importante converter as imagens em formato DCM para o posterior processamento das mesmas. Foram separados a amostra e os difusores na entrada e na saída com denominações diferentes, pois como já mencionado, os tubos conectados nos difusores apresentam a finalidade de fornecer os valores do número do CT de cada fluido, facilitando assim a construção dos perfis de concentração. Cada etapa foi devidamente separada para o tratamento final das imagens.

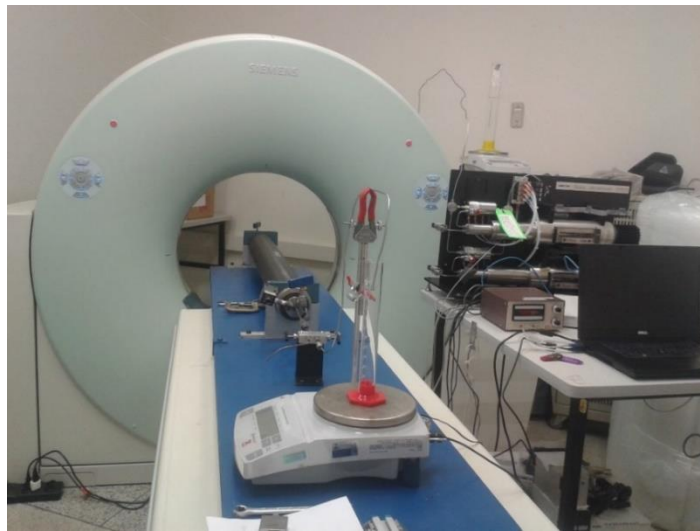


Figura 4.12. Tomógrafo e montagem dos equipamentos e acessórios.

Para o processamento das imagens foi usado um algoritmo gerado no software MATLAB (R2010a), para a manipulação da grande quantidade de dados obtidos. Uma vez selecionadas as imagens, foi usado um programa de ajuste (Vidal Vargas, 2015), no qual são retiradas as seções que pertencem ao porta-testemunho, permitido assim o cálculo de parâmetros de interesse tais como a concentração e porosidade.

A Figura 4.13 mostra um exemplo de uma seção da imagem do testemunho obtida pela varredura realizada na tomografia. São escolhidas quatro posições, permitindo eliminar as seções que não pertencem à amostra.

Existe dificuldade em encontrar a posição ótima do porta-testemunho, já que a pressão de confinamento desloca as imagens. O algoritmo permite indicar os valores iniciais para todas as imagens que serão ajustados, indicados manualmente. Assim quando o ajuste encontrar um ponto diferente daquele selecionado manualmente, o programa é interrompido e aponta os

pontos referentes ao meio poroso que devem ser selecionados novamente para que seja possível ajustar as imagens que estão deslocadas da posição inicial. Assim as imagens são cortadas.

A Figura 4.14 apresenta a imagem somente da rocha, após o tratamento para reposicionar o centro da imagem e eliminar artefatos, também mostrando os diferentes valores do número CT da rocha e do fluido que está saturando o meio poroso.

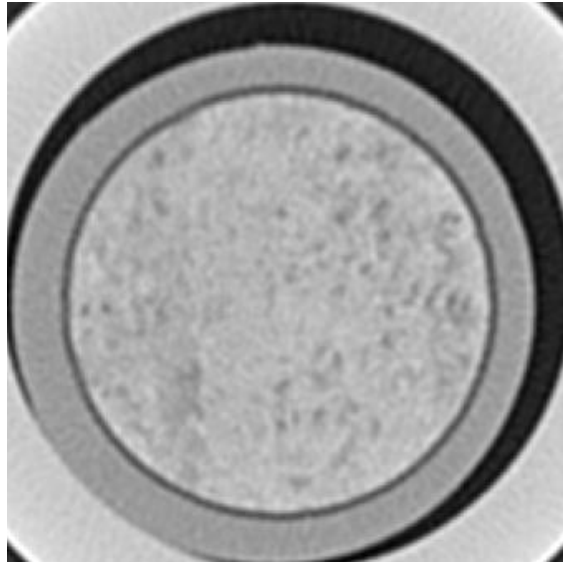


Figura 4.13. Exemplo de uma imagem original da varredura realizada pelo tomógrafo.

- **Cálculo da porosidade**

Após o ajuste das imagens é possível obter os valores de atenuação média. Estes valores representam os valores do número CT para os fluidos que saturam o meio poroso e também o próprio meio poroso, representado pela rocha no interior do porta-testemunho. Para o cálculo da porosidade são necessários os valores de atenuação do fluido que satura o meio poroso, do ar e do valor da atenuação da amostra seca. Assim, o CT do fluido que satura a rocha foi calculado com o valor deste nas imagens do tubo na entrada. Isto foi realizado pela diminuição do diâmetro dos tubos na entrada e na saída (neste caso modificado para $\frac{1}{4}$ polegada) e um jato inicial com uma velocidade maior à velocidade de injeção, foi possível evitar a segregação e só observar o valor do CT do fluido de saturação.

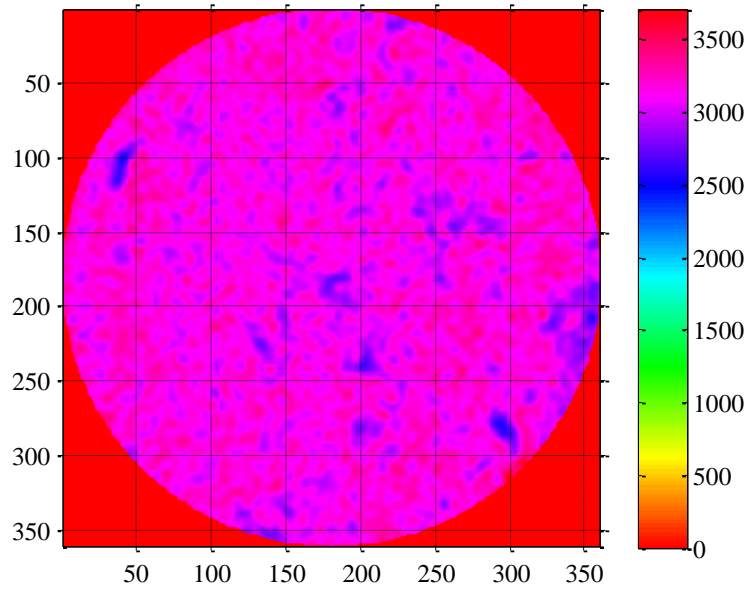


Figura 4.14. Imagem ajustada pelo algoritmo

Após o cálculo do CT do fluido que satura a rocha, a equação do cálculo da porosidade para cada posição adimensional é feita por:

$$\phi = \frac{(CT_{sat} - CT_{seca})}{(CT_{fluido} - CT_{ar})} \quad (4.1)$$

- **Cálculo do histórico de concentração**

Para o cálculo do histórico de concentração (Figura 4.15), é necessário o cálculo do número CT para o fluido deslocante ao longo da amostra, determinado anteriormente pela atenuação nas imagens obtidas da tomografia computadorizada. Inicialmente obteve-se o valor do número CT do fluido que satura a rocha 100% antes do início do deslocamento, seguido do valor do número CT do fluido deslocante (fluido injetado) em cada instante de tempo de injeção. No final da injeção, quando a amostra está completamente saturada com o fluido deslocante, é calculado o CT do fluido deslocante saturando a rocha 100%. Assim, a concentração adimensional é dada por (J. Vidal Vargas, 2015):

$$C_D = \frac{(CT_{Total}^t)_i - (CT_{Total}^1)_i}{(CT_{Total}^2)_i - (CT_{Total}^1)_i} \quad (4.2)$$

Onde $(CT_{Total}^2)_i$ é o número CT medido na posição i da amostra saturada 100% do fluido deslocante, $(CT_{Total}^1)_i$ é o número CT medido na posição i da amostra saturada 100% com o fluido deslocado e $(CT_{Total}^t)_i$ é o número CT medido na posição i da amostra durante o deslocamento no tempo t .

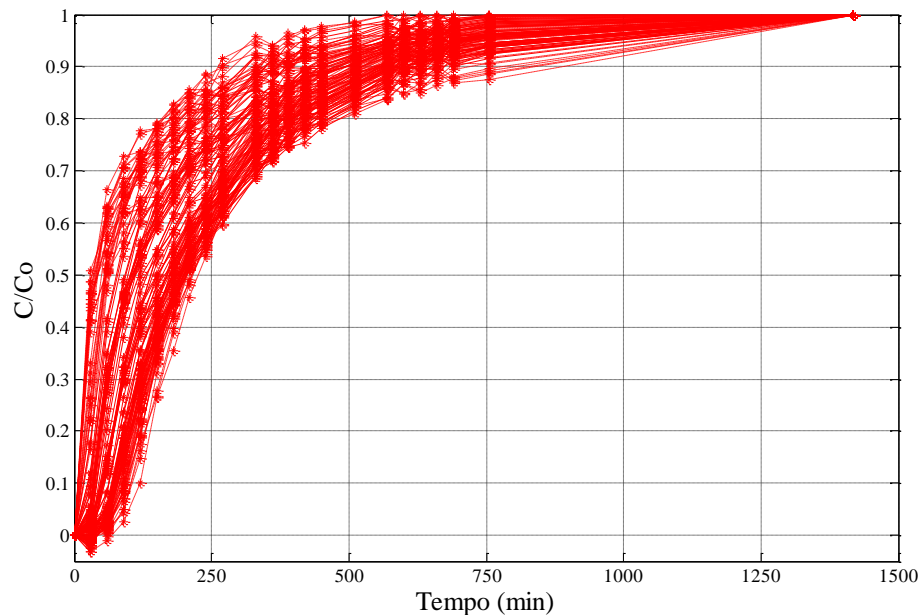


Figura 4.15. Exemplo do histórico de concentração obtido de todas as imagens ao longo do comprimento da amostra aplicando a TC.

A Figura 4.15 apresenta as curvas de saída, chamadas neste trabalho como histórico de concentração. Cada curva representa as varreduras efetuadas pela tomografia a cada 6 mm, mostrando assim um total de 122 curvas que são o número de imagens por tomografia realizada. Em todas as figuras que apresentam o histórico de concentração; a concentração adimensional (C_D) é apresentada pelo C/C_0 . A parte final das curvas mostram uma linha reta, Isto é devido ao fato de que as tomografias deixaram de ser feitas amiúde, até o tempo de deslocamento necessário para a saturação total da amostra nas últimas posições. Por isso no Capítulo 5 de resultados, as curvas que não apresentam um bom comportamento são extrapoladas até atingir o valor unitário.

4.4.2. Aplicação dos modelos de dispersão

Para a análise do coeficiente de dispersão foram selecionados os modelos de dispersão-convecção (ADE), o modelo CTRW, o modelo Coats-Smith e também foi considerado o

modelo de concentração total (MCT). A análise conjunta permite, comparar os ajustes das concentrações e identificar a variação da dispersão ao longo da amostra.

No ajuste das curvas tipo com o modelo CTRW, é possível obter um valor de velocidade, diferente do valor de velocidade intersticial usado nos modelos de convecção-dispersão. Assim, nos resultados obtidos dos ajustes nas curvas tipo, a velocidade apresentou uma diferença significativa em relação ao valor inserido inicialmente no começo da otimização. Por isto, foram restringidos os valores de velocidade usando o algoritmo de otimização da biblioteca do software Matlab conhecido como *fminsearchcon*. Este algoritmo de otimização permite a restrição dos diferentes parâmetros característicos do modelo CTRW, que são: D (coeficiente de dispersão), v (velocidade intersticial), β , t_1 e t_2 , parâmetros já descritos no equacionamento do modelo, no capítulo 3. O algoritmo está no apêndice B. Porém, permite a restrição das variáveis. Para que os resultados obtidos sejam comparados com os mesmos valores do N_{Pe} das curvas tipo geradas pelo MCT, somente se restringiu o valor de velocidade, parâmetro que apresentou o maior desvio em relação ao valor inicial. Foram realizadas duas restrições. O conjunto “*restrito 1*” refere-se aos casos em que os valores da restrição foram próximos aos valores iniciais de velocidade. O conjunto “*restrito 2*” refere-se a uma restrição constante, entre 5 – 11 cm/min. Este último intervalo foi selecionado devido a apresentar os menores valores de velocidade obtidos na otimização usando aplicando o modelo CTRW. É importante relembrar que todas as curvas tipo estão em função do tempo.

4.4.2.1. Modelo ADE

O modelo ADE, descrito no Capítulo 2, obteve-se a Equação 4.3, que foi resolvida analiticamente. A partir desta equação é possível definir os perfis de concentração em função de parâmetros característicos do modelo. O modelo foi programado no software MATLAB, onde é possível ajustar o perfil com a otimização de um dos parâmetros.

$$C_D = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_D - t_D}{2\sqrt{t_D/N_{Pe}}} \right) + \frac{t_D}{\sqrt{\pi \cdot t_D/N_{Pe}}} e^{\left[-\left(\frac{x_D - t_D}{2\sqrt{t_D/N_{Pe}}} \right)^2 \right]} - [N_{Pe}(x_D + t_D) + 1] \frac{1}{2} e^{(N_{Pe} \cdot x_D)} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_D + t_D}{2\sqrt{t_D/N_{Pe}}} \right) \quad (4.3)$$

Para o cálculo do coeficiente de dispersão aplicando o modelo ADE, inicialmente gerou-se uma função objetivo a ser buscada pelo método de Levenberg-Maquardt (LM).

Primeiro estima-se um valor do número de Peclet, sendo este o parâmetro a ser otimizado e o ajuste na curva do histórico de concentração é gerado pelo cálculo do mínimo local da função objetivo. Obtendo-se o valor do número de Peclet, é possível calcular o coeficiente de dispersão, uma vez obtidos os valores da velocidade intersticial para cada seção, dada por:

$$K_l = \frac{v_i L}{\phi N_{pe(otimização)}} \quad (4.4)$$

4.4.2.2. Modelo CTRW

O modelo CTRW, descrito no Capítulo 3, emprega a teoria *Random Walk* para descrever as transições do transporte não Fickiano ou anômalo ao longo do meio poroso. No equacionamento do modelo, não é possível obter uma equação analítica, devido à dependência do modelo nas distribuições da PDF, modelados numericamente. Foi utilizado um programa desenvolvido no software MATLAB por A. Cortis et al. (2013b). As Equações 4.5 e 4.6 são as equações básicas do modelo:

$$u\tilde{c}(s, u) - c_o(s) = -\tilde{M}(u)[v_\psi \cdot \nabla \tilde{c}(s, u) - D_\psi : \nabla \nabla \tilde{c}(s, u)] \quad (4.5)$$

$$\tilde{M}(u) = \bar{t} \frac{u\tilde{\psi}(u)}{[1 - \tilde{\psi}(u)]} \quad (4.6)$$

Onde o parâmetro $\tilde{\psi}(u)$, representando na Equação 4.7, é função de densidade probabilidade da TPL.

$$\tilde{\psi}(u) = (1 + \tau_2 u t_1) \exp(t_1 u) \frac{\Gamma(-\beta, \tau_2^{-1} + t_1 u)}{\Gamma(-\beta, \tau_2^{-1})} \quad (4.7)$$

A solução numérica do modelo consiste basicamente em obter um ajuste da TPL, em função dos parâmetros t_1, t_2 , e β e assim construir o perfil de concentração *in-situ*.

A equação definida para a TPL está no espaço de Laplace, por isso é usado o algoritmo de Hoog (de Hoog et al., 1982) para o cálculo da inversão. O processo de otimização foi realizado com a função *fminsearch* do MATLAB, estimando assim os novos valores de t_1, t_2 , e β , partindo de um valor inicial para cada parâmetro. Como a função TPL calcula a função de distribuição de probabilidade no tempo, que está inserida na equação de dispersão específica para o modelo CTRW, a otimização também calcula uma nova velocidade intersticial e um novo coeficiente de dispersão, fornecendo assim os resultados dos diferentes parâmetros do modelo para o ajuste de cada seção no histórico de concentração.

4.4.2.3. Modelo Coats & Smith

A função que representa o modelo Coats & Smith está no espaço de Laplace. Devido a isso, foi necessária a aplicação do algoritmo de Stehfest para inverter-la. Para a otimização foi elaborado um programa usando o algoritmo de otimização *simulated annealing* (SA), pertencente à biblioteca do MATLAB, para calcular o mínimo global dentro do intervalo de valores para cada parâmetro.

Para o cálculo dos parâmetros, foi necessário gerar um intervalo de trabalho com um limite inferior e um limite superior para cada um dos parâmetros, sendo eles: o número de Peclet, o número de Damkholer e a fração de poro acessível (Vidal Vargas, 2015). A Equação 4.8 mostra o cálculo de concentração do modelo Coats & Smith:

$$\tilde{C}_D = \frac{1}{u} \frac{\exp \left[\frac{N_{pe}}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4 * u}{N_{pe}} \left(f + \frac{(1-f) * N_{Da}}{(1-f) * u + N_{Da}} \right)} \right] * x_D \right]}{\left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 * u}{N_{pe}} \left(f + \frac{(1-f) * N_{Da}}{(1-f) * u + N_{Da}} \right)} \right]} \quad (4.8)$$

O fluxograma que mostra o processo de cálculo de uma forma resumida, desde a construção do histórico de concentração, a aplicação dos modelos de dispersão, até os perfis criados para comparar os valores de cada parâmetro ao longo do comprimento do meio poroso é mostrado na Figura 4.16.

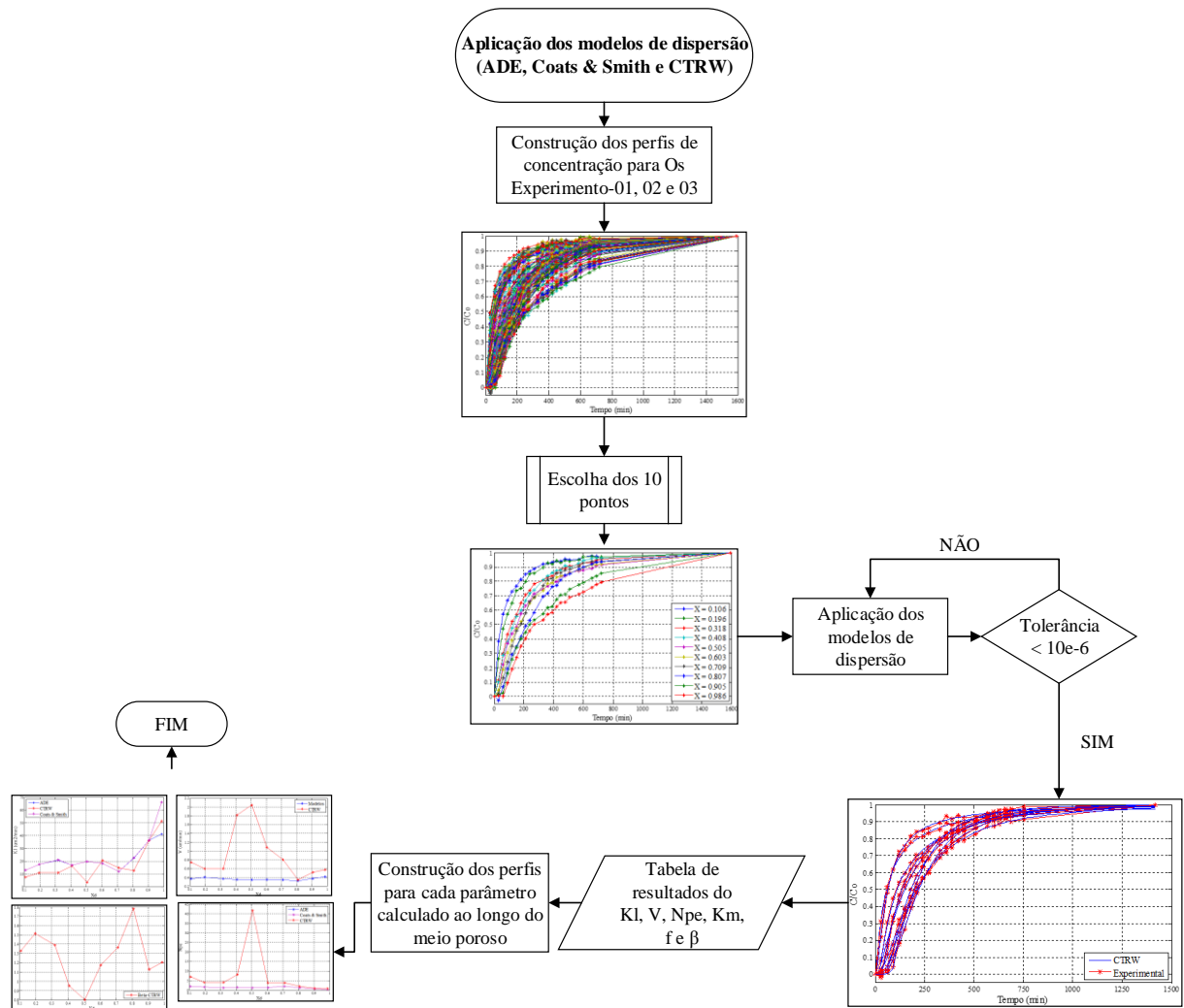


Figura 4.16. Fluxograma da aplicação dos modelos de dispersão para os dados experimentais do histórico de concentração das diferentes posições.

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados das curvas tipo (teórico) e da aplicação dos modelos nos dados experimentais, bem como sua análise e discussão.

5.1. CURVAS TIPO PARA O MODELO CTRW (RESULTADOS TEÓRICOS)

São apresentados os resultados obtidos da aplicação do modelo CTRW nas curvas tipo geradas a partir do modelo MCT para três diferentes comprimentos adimensionais. O parâmetro a ser comparado será o número de Peclet para cada caso de curva tipo a mencionar.

5.1.1. Comprimento adimensional de 0,25 ($X_D = 0,25$)

As curvas tipo, para cada comprimento adimensional, foram representadas com um número específico para melhor identificação. As curvas para o comprimento adimensional de 0,25 foram chamadas de curvas tipo 1, 2, 4, 6, 9, 10, 14 e 15. Neste caso, os valores de N_{Da} considerados foram de 0,1, 1 e 10. Os valores de N_{Pe} foram 0,1, 1, 50 e 100. Nas seções seguintes são apresentados os resultados obtidos com o modelo CTRW.

5.1.1.1. Número de Damkholer de 0,1 ($N_{Da} = 0,1$)

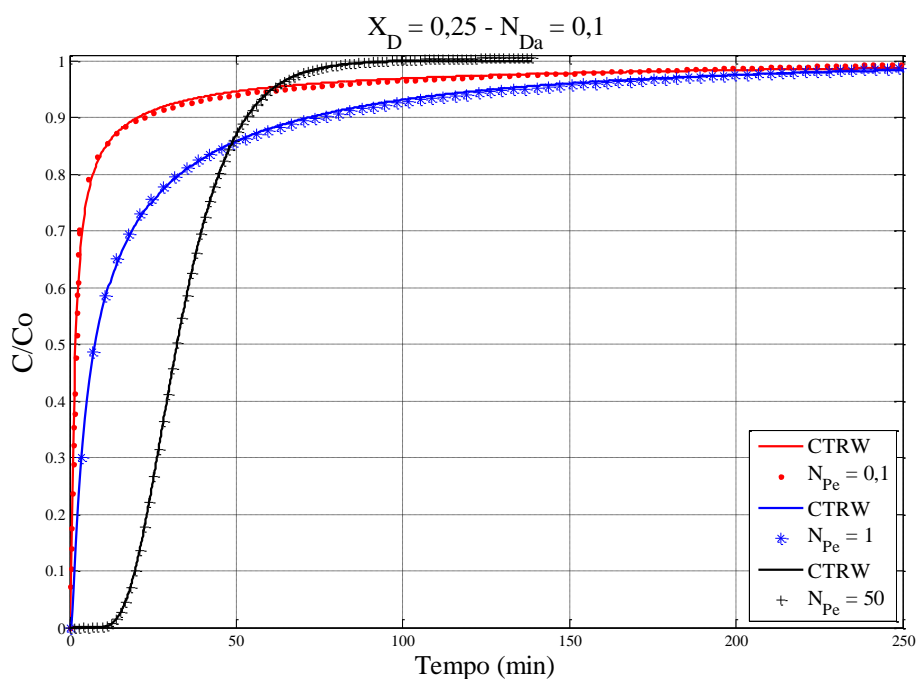
Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados globais dos parâmetros obtidos pelo modelo CTRW. A Tabela 5.1 contém os resultados para os casos sem restrição e para os dois conjuntos com a velocidade restrita. A tabela mostra os valores de número de Peclet usados na construção das curvas tipo e os valores obtidos pelo modelo CTRW, destacados em negrito para uma melhor visão do resultado.

Na Figura 5.1 são mostradas as curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW. As curvas mostradas são do melhor ajuste obtido para os resultados sem e com restrição.

Tabela 5.1. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 0,1 e X_D de 0,25

Sem restrição							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
1	0,1	0,1	12,622	28,813	1,401	34,523	0,243
2	0,1	1	12,622	18,947	1,030	21,945	0,169
4	0,1	50	6,760	7,710	0,832	48,166	0,070
Restrito 1							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
1	0,1	0,1	12,622	15,972	1,643	66,575	0,333
2	0,1	1	12,622	16,000	1,072	20,902	0,163
4	0,1	50	6,756	7,155	0,417	30,532	2,108
Restrito 2							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
1	0,1	0,1	7,266	9,995	2,002	88,215	0,416
2	0,1	1	9,678	9,995	1,197	24,827	0,231
4	0,1	50	6,756	7,155	0,417	30,531	2,108

Na Figura 5.1 observa-se o bom ajuste do modelo CTRW com as curvas tipo do MCT. O bom ajuste visual é referendado pelos baixos valores do erro. No entanto, os N_{Pe} obtidos e comparados a partir do modelo CTRW são bastante diferentes dos valores usados na construção das curvas tipo. O valor mais próximo foi obtido com a curva tipo número 4 (sem restrição), em que a diferença entre a velocidade e o valor de N_{Pe} é menor, se comparado com os demais valores.

Figura 5.1. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 0,1 e X_D de 0,25

5.1.1.2. Número de Damkholer de 1 ($N_{Da} = 1$)

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados obtidos pelo modelo CTRW, em ajuste às curvas tipo do MCT usando um N_{Da} unitário. A Figura 5.2 mostra as curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW.

Tabela 5.2. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 1 e X_D de 0,25

Sem restrição							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
6	1	0,1	13,138	51,198	1,241	72,438	0,320
9	1	50	6,760	12,313	0,581	30,833	1,406
10	1	100	6,760	17,091	0,729	43,553	3,692
Restrito 1							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
6	1	0,1	13,138	12,879	2,158	18,991	0,321
9	1	50	10,194	10,006	0,369	32,575	2,194
10	1	100	16,326	17,995	0,358	74,626	4,571
Restrito 2							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
6	1	0,1	10,193	9,995	2,257	32,577	0,374
9	1	50	10,193	9,993	0,479	0,804	30,824
10	1	100	9,995	6,219	0,833	51,655	7,333

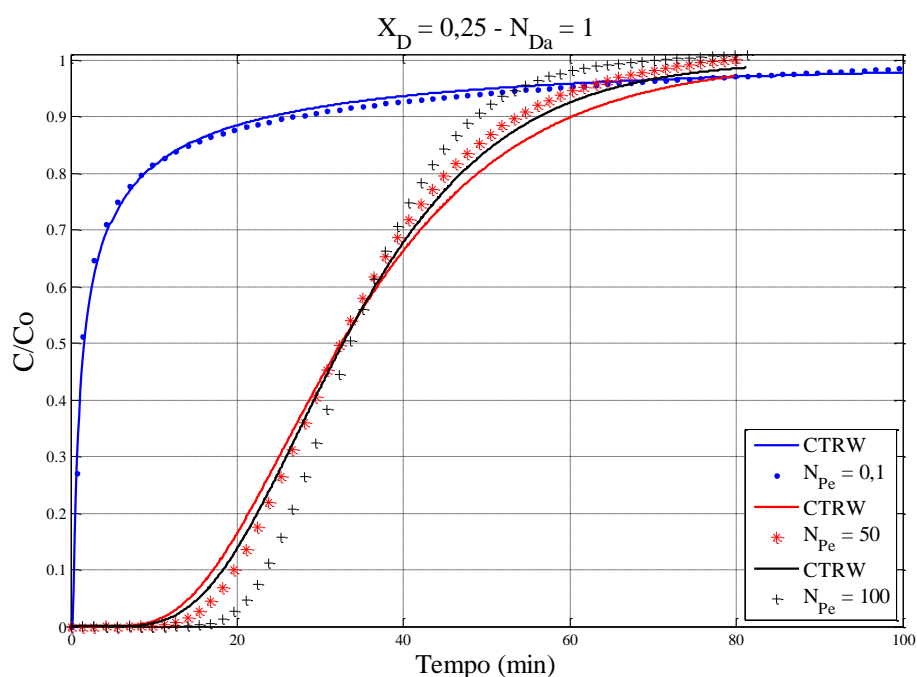


Figura 5.2. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 1 e X_D de 0,25

Com os resultados de N_{Pe} obtidos aplicando o modelo CTRW, observa-se que com o aumento do N_{Da} , os ajustes apresentam desvios maiores e N_{Pe} se afasta do valor inicial usado na construção da curva tipo. O ajuste das curvas para um número de Peclet pequeno, é bom se comparado com os ajustes quando este parâmetro aumenta. No entanto, o valor não é próximo do valor inicial.

5.1.1.3. Número de Damkholer de 10 ($N_{Da} = 10$)

Na Tabela 5.3 são apresentados os resultados obtidos pelo modelo CTRW, do ajuste às curvas tipo do MCT usando N_{Da} igual a 10. A Figura 5.3 mostra as curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW neste caso.

Tabela 5.3. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 10 e X_D de 0,25

Sem restrição							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
14	10	50	16,273	13,807	0,546	39,620	2,320
15	10	100	16,273	25,881	0,451	53,189	7,405
Restrito 1							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
14	10	50	13,675	14,990	0,537	42,958	2,338
15	10	100	14,411	16,461	0,519	41,106	8,762
Restrito 2							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
14	10	50	9,948	9,793	0,511	31,599	2,708
15	10	100	9,259	9,577	0,730	34,996	10,673

Nos resultados obtidos usando N_{Da} igual a 10 é possível observar que os ajustes com o modelo CTRW apresentaram um desvio maior do que os ajustes obtidos com número de Damkholer menores. Os valores de N_{Pe} deram resultados pouco próximos dos valores iniciais.

Ao comparar-se todos os resultados é possível observar que com o aumento da quantidade de transferência de massa, neste caso representado pelo N_{Da} , o modelo CTRW não consegue modelar o transporte nas curvas tipo, produzindo um maior desvio nos ajustes. Para todos os resultados, com e sem restrição, o modelo CTRW comporta-se de formas diferentes, mostrando a sensibilidade do modelo matemático quando são restritos os parâmetros. Nenhum caso apresentou bons resultados após as restrições.

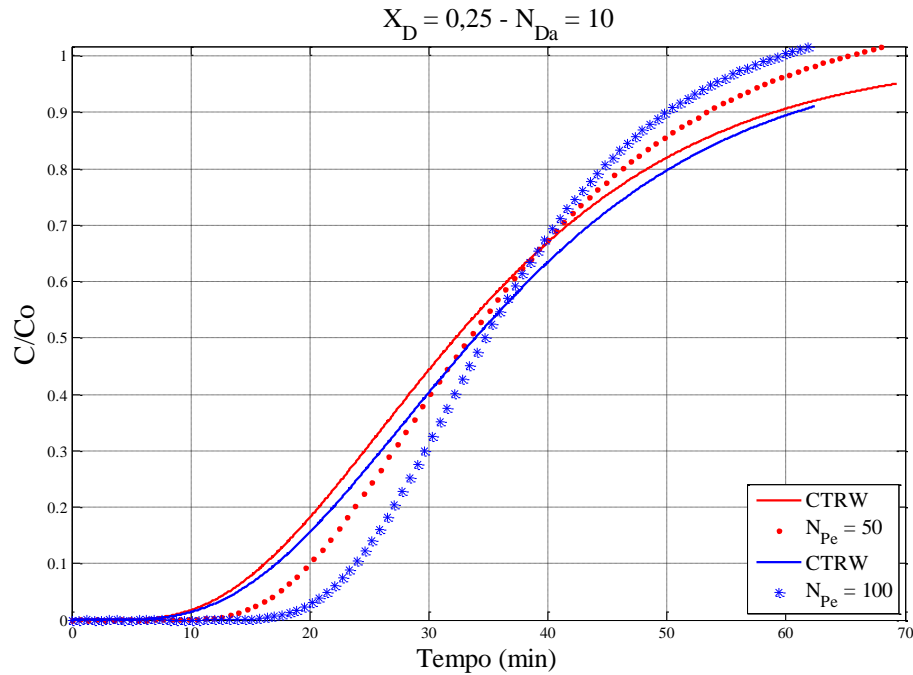


Figura 5.3. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 10 e X_D de 0,25

5.1.2. Comprimento adimensional de 0,5 ($X_D = 0,5$)

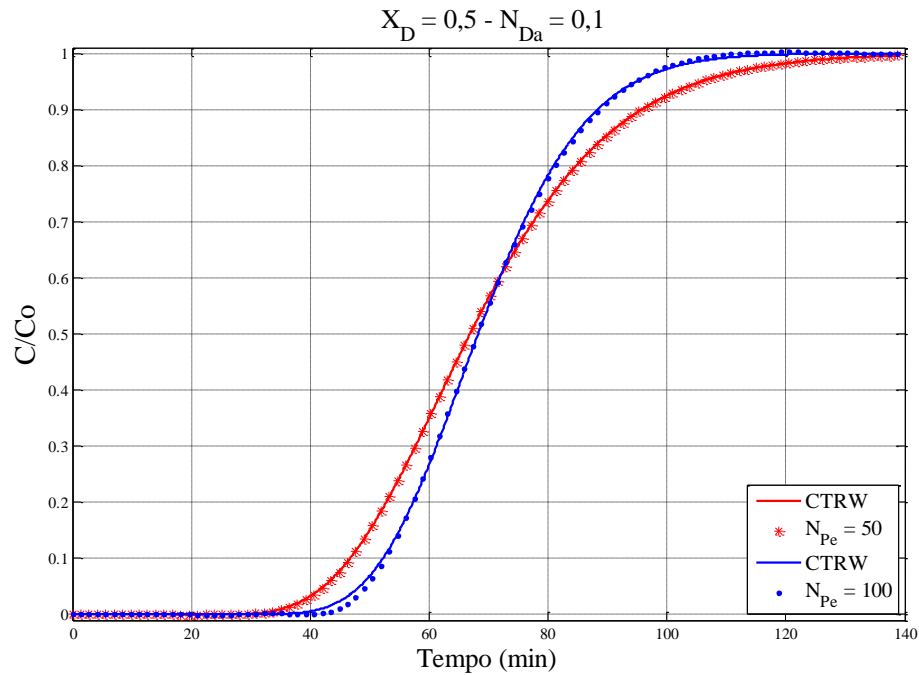
As curvas para o comprimento adimensional de 0,5 foram chamadas de curvas tipo 19, 20, 24, 25, 29 e 30. Neste caso os valores considerados para N_{Da} são de 0,1, 1 e 10 e os valores de N_{Pe} são de 50 e 100.

5.1.2.1. Número de Damkholer de 0,1 ($N_{Da} = 0,1$)

Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados obtidos usando N_{Da} de 0,1 para o comprimento adimensional de 0,5. A Figura 5.4 mostra as curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para este caso.

Tabela 5.4. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 0,1 e X_D de 0,5

Sem restrição							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
19	0,1	50	6,760	21,048	0,338	48,404	0,026
20	0,1	100	6,760	30,069	0,258	109,648	0,143
Restrito 1							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
19	0,1	50	18,459	21,041	0,865	48,510	0,026
20	0,1	100	30,006	28,126	0,407	114,942	0,158
Restrito 2							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
19	0,1	50	6,756	7,803	0,967	69,58	0,036
20	0,1	100	6,687	7,853	0,320	112,347	0,184

Figura 5.4. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 0,1 e X_D de 0,5

Nos resultados dos valores obtidos com o modelo CTRW, é possível observar que o valor do N_{Pe} está mais próximo dos valores iniciais. Comparando estes resultados com os valores de Peclet no comprimento adimensional de 0,25, observa-se que quando o comprimento aumenta, para baixos números de Damkholer e para altos valores de número de Peclet, o modelo CTRW mostra melhores resultados dos parâmetros e dos ajustes, este último constatado pelo

menor valor do erro. Os resultados das restrições também produziram valores próximos aos valores iniciais.

5.1.2.2. Número de Damkholer de 1 ($N_{Da} = 1$)

Na Tabela 5.5 são apresentados os resultados obtidos pelo modelo CTRW, ajustados às curvas tipo do MCT geradas com N_{Da} igual a 1. A Figura 5.5 mostra as curvas tipo ajustadas com o modelo CTRW.

Tabela 5.5. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 1 e X_D de 0,5

Sem restrição							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
24	1	50	6,760	3,345	1,013	45,894	0,112
25	1	100	6,760	18,438	0,218	113,224	0,375
Restrito 1							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
24	1	50	5,951	5,405	0,707	45,924	0,112
25	1	100	17,52	18,517	0,342	94,836	0,165
Restrito 2							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
24	1	50	5,951	5,405	0,707	45,924	0,112
25	1	100	6,687	7,318	0,352	98,575	0,175

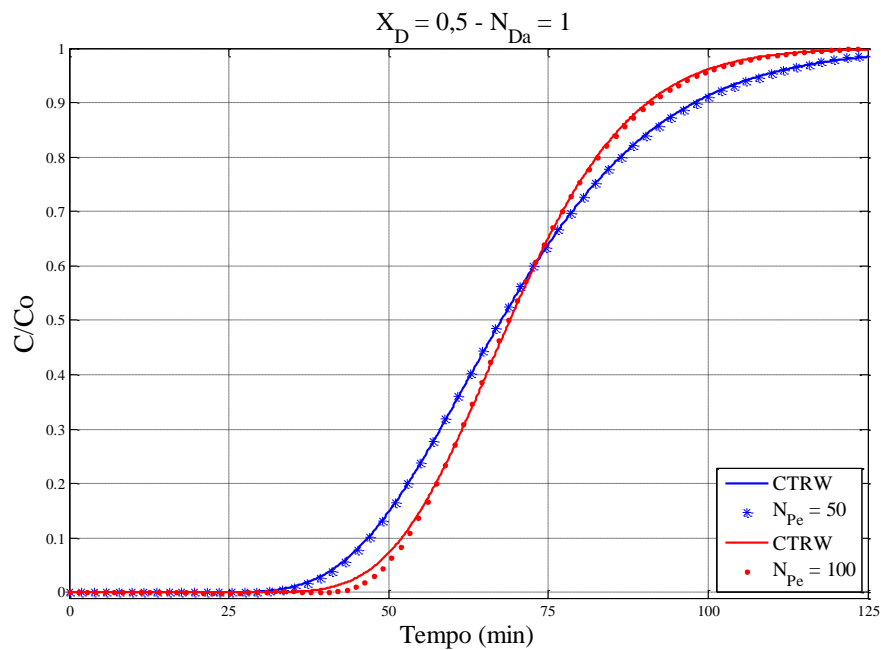


Figura 5.5. Curvas tipo ajustadas pelo CTRW para N_{Da} de 1 e X_D de 0,5

Os ajustes obtidos para o N_{Da} unitário apresentam resultados melhores do que os obtidos com os ajustes para X_D de 0,25. É possível observar nos resultados que tanto para N_{Pe} de 50 como de 100, o modelo CTRW forneceu resultados próximos aos iniciais usados no MCT. As restrições, embora modifiquem o valor da velocidade, não afetaram significativamente o número de Peclet, devido ao fato que o coeficiente de dispersão é também modificado. Verifica-se que para o mesmo valor de N_{Da} , foram obtidos melhores resultados em X_D igual a 0,5.

5.1.2.3. Número de Damkholer de 10 ($N_{Da} = 10$)

Na Tabela 5.6 são apresentados os resultados obtidos pelo modelo CTRW, ajustados às curvas tipo do MCT usando N_{Da} igual a 10. A Figura 5.6 mostra as curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW.

Tabela 5.6. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 10 e X_D de 0,5

Sem restrição							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
29	10	50	16,273	47,182	0,118	126,889	0,286
30	10	100	16,273	37,460	0,278	194,273	0,276
Restrito 1							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
29	10	50	46,254	47,393	0,531	100,041	0,280
30	10	100	35,733	37,484	0,339	185,082	0,256
Restrito 2							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
29	10	50	6,670	6,769	0,425	113,27	0,282
30	10	100	7,253	6,137	0,441	128,135	0,260

Na Tabela 5.6 de resultados para valores de N_{Da} grandes, é possível observar que os resultados obtidos para o número de Peclet apresentam valores diferentes dos iniciais. Este comportamento semelhante ao dos resultados obtidos para X_D igual a 0,25. Novamente identifica-se a dificuldade do modelo CTRW de obter bons resultados quando o parâmetro de transferência de massa é grande. No entanto, os ajustes das curvas apresentaram desvios muito pequenos, constatando-se estes desvios pelo valor do erro.

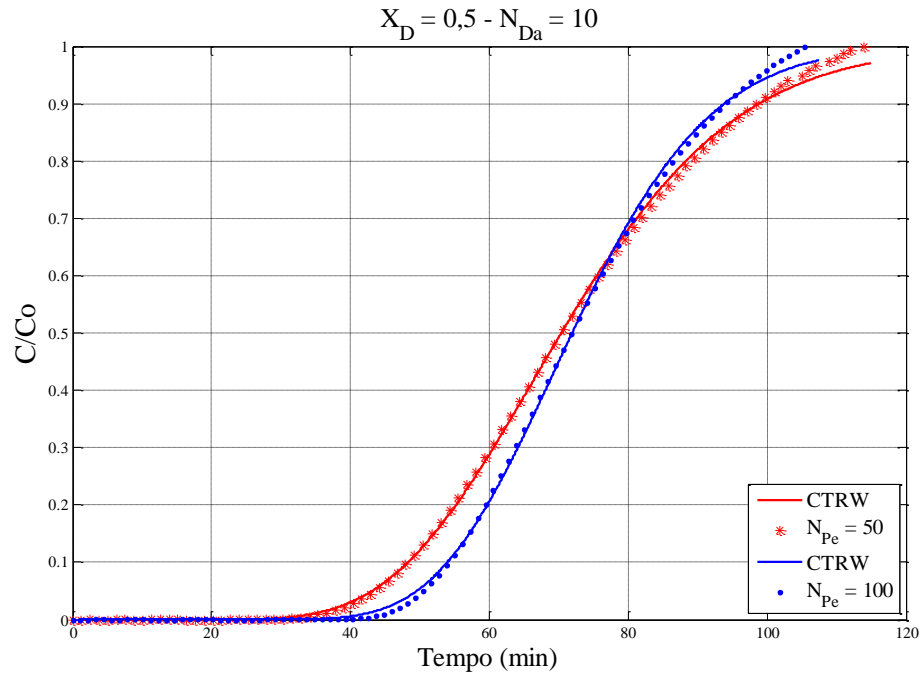


Figura 5.6. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 10 e X_D de 0,5

5.1.3. Comprimento adimensional de 1 ($X_D = 1$)

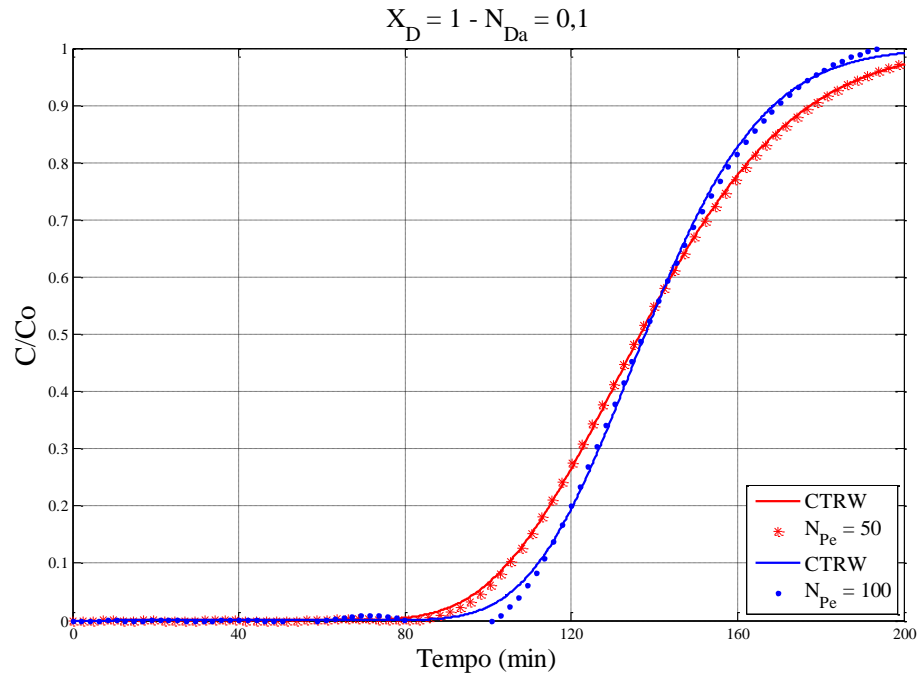
As curvas geradas para o comprimento adimensional de 1 foram chamadas de curvas tipo 34, 35, 41, 42, 44 e 45. Neste caso, os valores considerados para N_{Da} são de 0,1 e 10, e os valores considerados para N_{Pe} são 0,1, 1, 50 e 100.

5.1.3.1. Número de Damkholer de 0,1 ($N_{Da} = 0,1$)

Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados obtidos ajustando-se o modelo CTRW às curvas tipo do MCT para N_{Da} igual a 0,1. Na Figura 5.7 são apresentadas as curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW.

Tabela 5.7. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 0,1 e X_D de 1

Sem restrição							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
34	0,1	50	6,670	24,769	0,328	44,865	0,106
35	0,1	100	6,670	15,234	0,518	87,305	0,348
Restrito 1							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
34	0,1	50	23,952	24,715	0,889	43,697	0,123
35	0,1	100	15,120	15,498	0,553	89,109	0,345
Restrito 2							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
34	0,1	50	6,810	6,318	0,752	43,697	0,123
35	0,1	100	6,664	5,012	0,471	89,109	0,345

Figura 5.7. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 0,1 e X_D de 1

Na Figura 5.7, é possível observar que as curvas obtidas aplicando-se o modelo CTRW apresentaram um bom ajuste, com valores de erro relativamente pequenos. Neste caso, o modelo CTRW obteve valores de Peclet mais próximos, dos usados inicialmente para a construção das curvas tipo, porém, ainda com uma diferença significativa. Ao comparar estes resultados com os obtidos nos outros comprimentos adimensionais, observou-se que quando se tem X_D de 0,5 os valores são mais próximos do valor de Peclet inicial. Isto, possivelmente é devido a que para um comprimento adimensional pequeno, ainda não se tem uma boa

distribuição do fluido no meio poroso. Para comprimentos adimensionais grandes há uma maior interação rocha-fluido, aumentando a transferência de massa o que afeta os resultados.

5.1.3.2. Número de Damkholer de 10 ($N_{Da} = 10$)

Na Tabela 5.8 são apresentados os resultados obtidos ajustando o modelo CTRW às curvas tipo do MCT para N_{Da} de 10. Na Figura 5.8 são apresentadas as curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW.

Tabela 5.8. Resultados do modelo CTRW usando N_{Da} de 10 e X_D de 1

Sem restrição							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
41	10	0,1	16,273	84,49	0,976	21,566	0,174
42	10	1	16,273	0,823	1,078	1,789	0,126
44	10	50	16,273	25,641	0,924	35,363	0,241
45	10	100	16,273	28,027	0,540	165,520	0,314
Restrito 1							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
41	10	0,1	16,272	14,801	1,004	1,952	0,203
42	10	1	0,891	16,494	0,368	7,513	0,317
44	10	50	16,272	14,883	0,467	91,654	0,299
45	10	100	16,272	15,033	0,536	163,837	0,314
Restrito 2							
Curva tipo	N_{Da}	N_{Pe}	$V_{inicial}$	V_{CTRW}	β	N_{PeCTRW}	Erro (%)
41	10	0,1	6,740	7,456	1,562	1,650	0,467
42	10	1	0,891	0,837	1,061	1,780	0,114
44	10	50	6,779	6,885	0,728	75,763	0,311
45	10	100	6,779	5,008	0,698	130,986	0,314

Ao se comparar os resultados para N_{Da} igual a 10 com os resultados dos outros comprimentos adimensionais, é possível identificar que os ajustes para X_D igual a 0,5 e 1 foram muitos melhores que para X_D igual a 0,25. Porém, os resultados do valor do Peclet não apresentaram valores similares ao valor inicial, mostrando a dificuldade de obter bons resultados nos casos em que o valor de transferência de massa é muito alto.

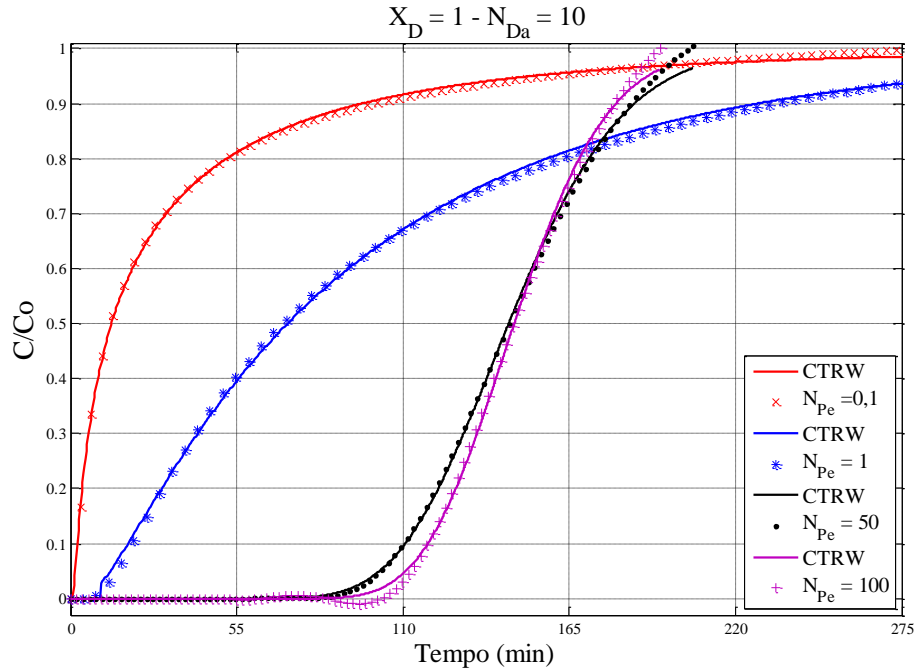


Figura 5.8. Curvas tipo ajustadas pelo modelo CTRW para N_{Da} de 10 e X_D de 1

Aplicando-se o modelo CTRW com e sem restrição para comprimentos adimensionais pequenos, foi possível identificar que, na maioria dos casos, mesmo obtendo desvios pequenos nos ajustes do modelo com as curvas tipo construídas pelo MCT, os valores obtidos para Peclet apresentam uma diferença significativa com o valor inicial usado na construção das curvas. Isto devido, possivelmente como já foi mencionado, à pouca distribuição dos fluidos no meio poroso. No caso do X_D igual a 0,5, os desvios foram pequenos e os resultados obtidos com o modelo CTRW apresentaram valores muito mais próximos, se comparados com os casos de comprimentos adimensionais pequenos. Porém, ainda se apresenta uma pequena diferença entre os valores calculados e os iniciais. No último caso, para X_D igual a 1, os ajustes do modelo com as curvas tipo mostraram um desvio pequeno. No entanto, os valores obtidos usando N_{Da} igual a 10 mostraram uma diferença significativa com os valores iniciais. Para valores de N_{Da} pequenos e N_{Pe} grandes, os resultados foram melhores.

5.2. RESULTADOS DOS TESTES EXPERIMENTAIS

O número de imagens selecionadas foi de 122 por tomografia, as quais foram tratadas para obter o valor de concentração, sendo que foram feitas 22 tomografias em cada teste. Com o tratamento das imagens foi possível obter uma quantidade de pontos de concentração suficiente

uma vez que o espaçamento entre seções foi de aproximadamente 6 milímetros. Na determinação do coeficiente de dispersão, foi utilizado o histórico de concentração nas diferentes posições. No entanto, cada curva de concentração no histórico é constituída por 22 pontos, que é o número de tomografia realizadas por teste. Assim, para cada instante de tempo, tem-se um valor de concentração, o que possibilita o cálculo do coeficiente de dispersão em cada posição e sua variação deste ao longo do comprimento da amostra.

Cumprir registrar que, devido à dificuldade de se diferenciar o valor de CT dos fluidos nas imagens do teste preliminar de deslocamento, já que os valores oscilavam em torno de 200 e 300, a concentração da solução de NaI foi alterada de 10 g/L para 100 g/L. Com essa mudança, foi possível observar uma diferença significativa, entre 1.000 e 1.200 para a solução de NaI e entre 200 e 300 para a água destilada.

Como já mencionado no capítulo anterior, foi usada uma curva de calibração de condutividade para obter a condutividade do efluente na saída do porta-testemunho. A Tabela 5.9 apresenta os valores de condutividade para as respectivas diluições realizadas. É importante ressaltar que todas as amostras coletadas foram diluídas devido à limitação do condutivímetro, que alcança um valor máximo de concentração de solução de 10 g/L.

Tabela 5.9. Valores de condutividade para as diferentes diluições realizadas.

Conc (g/L)	Volume (cc)	Conc (g/L)	Volume (cc)	Condutividade (mS/cm)
100,000	5,000	10,000	50,000	6,467
100,000	4,000	8,000	50,000	5,247
100,000	3,000	6,000	50,000	4,140
100,000	2,500	5,000	50,000	3,163
100,000	4,000	4,000	100,000	2,623
100,000	2,000	2,000	100,000	1,371

Na Figura 5.9 observa-se a curva de calibração obtida a partir dos resultados da Tabela 5.9.

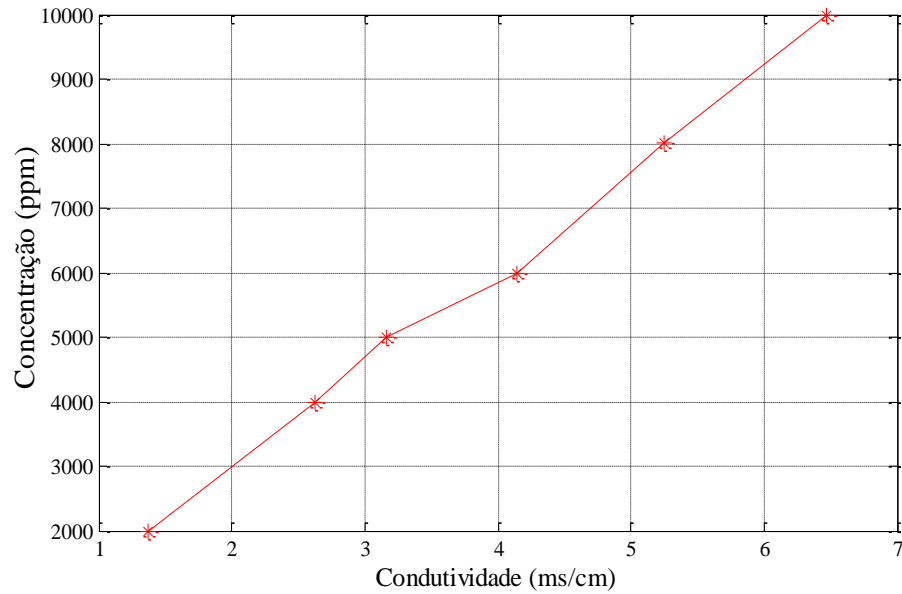


Figura 5.9. Curva de calibração da condutividade da solução de iodeto de sódio (NaI) de 100 g/L.

5.2.1. Cálculo da porosidade

No cálculo da porosidade, foram utilizadas as imagens obtidas a cada 6 milímetros, produzindo um total de 122 imagens. Utilizando a Equação 4.1 referente ao cálculo da porosidade em função do CT dos fluidos interagindo no meio poroso, obteve-se o perfil de porosidade. Na Figura 5.10 observa-se o perfil de porosidade para o Experimento-01 e para o Experimento-02.

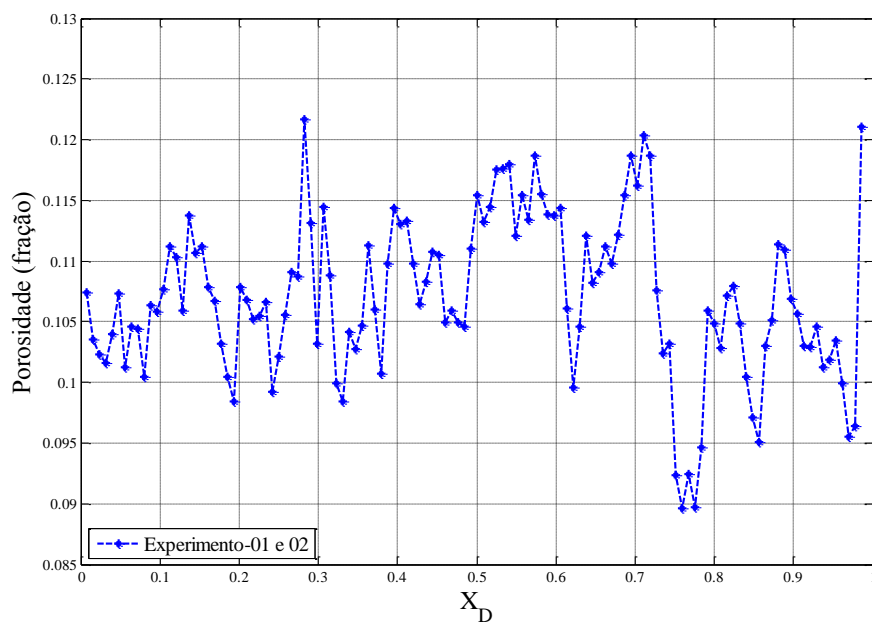


Figura 5.10. Perfil de porosidade para o Experimento-01 e o Experimento-02.

A média da porosidade para os primeiros dois experimentos foi de 0,1072. Este resultado apresenta um desvio muito pequeno em relação ao valor obtido pelo porosímetro a gás, que foi de 0,1085.

Na Figura 5.11 observa-se o perfil de porosidade para o Experimento-03 ao longo do comprimento da amostra.

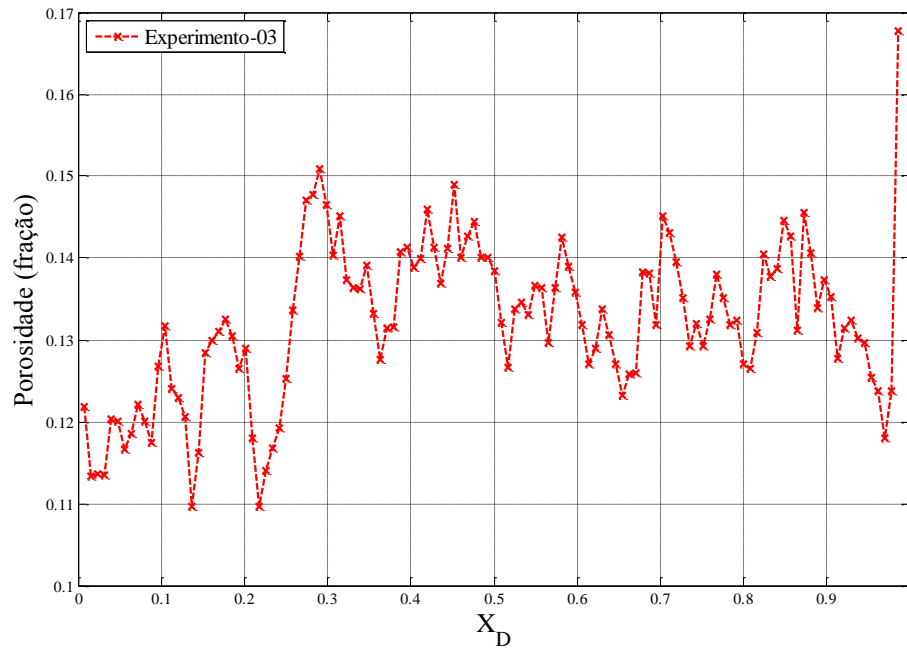


Figura 5.11. Perfil de porosidade para o Experimento-03.

A média da porosidade para o Experimento-03 foi de 0,1312. Comparando o valor desta porosidade com o valor da porosidade determinada no porosímetro a gás, nota-se uma diferença significativa.

Na obtenção do perfil de porosidade para o Experimento-03 (E03), era esperado obter um perfil como espelho do perfil dos dois experimentos anteriores. Porém, na comparação dos dois perfis na mesma escala, como apresentado na Figura 5.12, este apresenta um comportamento similar aos experimentos anteriores, só variando na escala. Estes resultados são representativos na hora de avaliar a variação da heterogeneidade do meio poroso. No entanto, o cálculo da porosidade para o Experimento-03 seguiu um procedimento diferenciado. Nele foram usados os números de CT dos fluidos, quando estes já estavam saturando o meio poroso, diferentemente do cálculo usado nos experimentos 01 e 02 onde foram usados o número CT do ar e o número de CT da amostra seca.

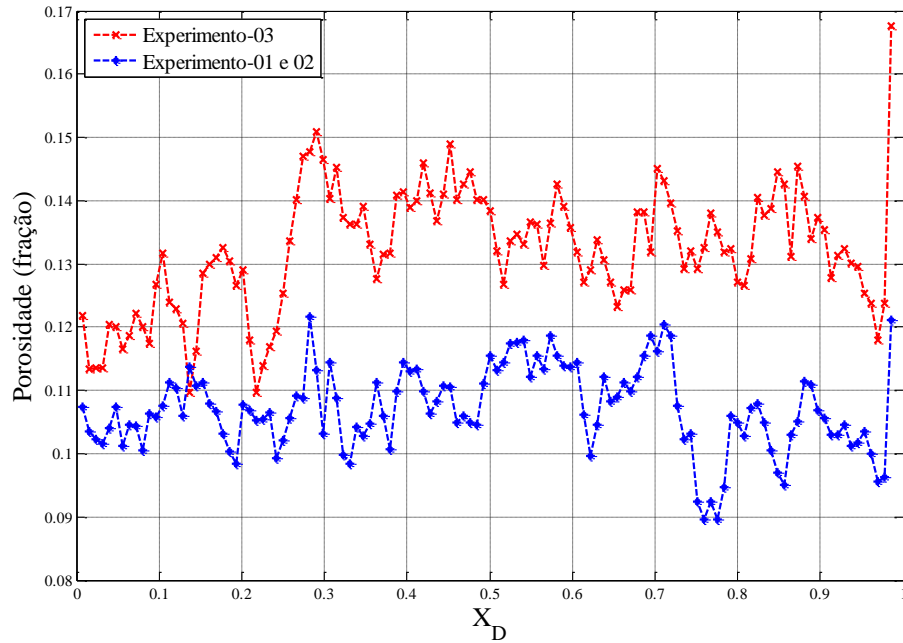


Figura 5.12. Perfis de porosidade para todos os experimentos

A variação da porosidade, como já dito, foi devido ao procedimento de cálculo usado para o perfil do Experimento-03. Isto pode afetar os resultados do coeficiente de dispersão para os modelos tradicionais. No Apêndice C é mostrado o cálculo deste coeficiente para o E03, porém, usando os valores de porosidade para as mesmas posições dos primeiros dois experimentos.

5.3. Análise de resultados para o Experimento-01.

No Experimento-01, a amostra saturada com uma solução de iodeto de sódio (NaI) de 100 g/L foi submetida ao deslocamento com água destilada, a uma vazão de 0,8 cm³/min. A duração do Experimento-01 foi de 1.591 minutos, tempo necessário para saturar o meio poroso como o fluido deslocante. A concentração da solução efluente foi monitorada com as medidas obtidas pelo condutivímetro, para garantir a saturação total da amostra. Utilizando a Equação 5.1, calculou-se o perfil de concentração em função da condutividade na saída para todos os experimentos realizados.

$$C_D = \frac{\sigma_i - \sigma_{f.Deslocado}}{\sigma_{f.Deslocante} - \sigma_{f.Deslocado}} \quad (5.1)$$

As curvas de concentração calculadas a partir da condutividade são mostradas na variável C/C_0 que representa a concentração adimensional (C_D)

Sendo σ a condutividade (em cada tempo, para o fluido deslocado e o fluido deslocante). Na Figura 5.13, observa-se o comportamento da condutividade do efluente na saída no Experimento-01.

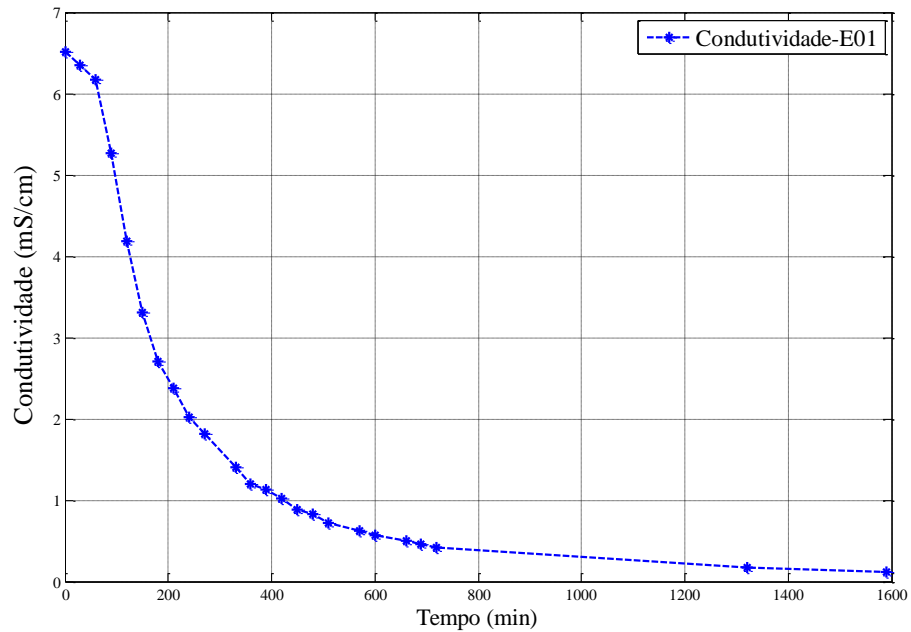


Figura 5.13. Comportamento da condutividade na saída do Experimento-01.

A curva de concentração na saída do Experimento-01 é apresentada na Figura 5.14. A conversão de salinidade para a concentração adimensional é feita através da Equação 5.1 para o Experimento-01

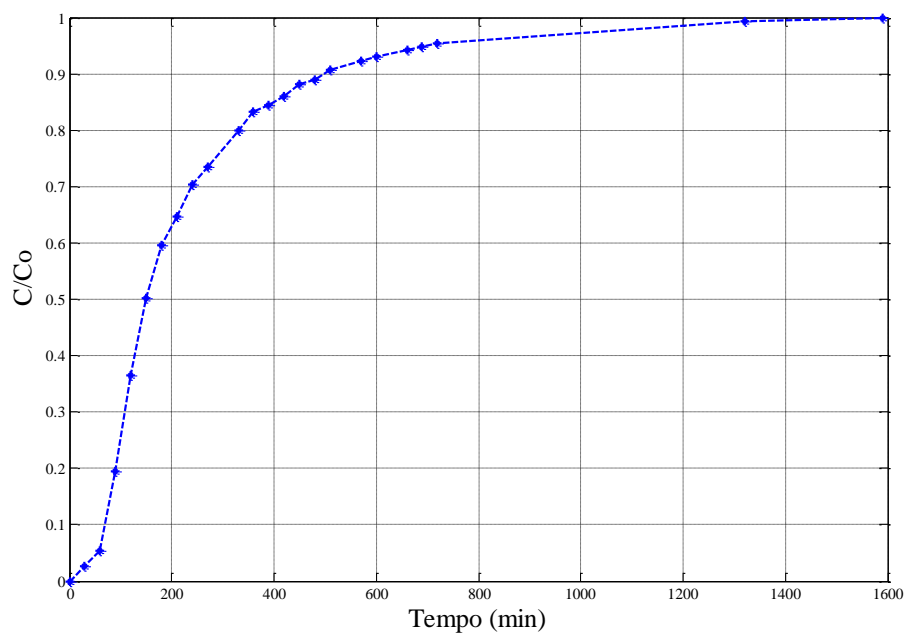


Figura 5.14. Concentração na saída do Experimento-01.

A linha reta final na Figura 5.14 confirma a pequena variação da condutividade para altos valores de tempo. Após o cálculo do perfil de condutividade do primeiro teste, é calculado o histórico de concentração pela aplicação da TC, cada curva do histórico está constituída de 22 pontos, correspondente ao número de tomografias realizadas.

Lembrando que o objetivo do trabalho é avaliar o coeficiente de dispersão ao longo do comprimento de uma rocha carbonática, são escolhidas 10 curvas diferentes (em diferentes posições da amostra) com uma separação padrão de 0,1. Na Figura 5.15 é apresentado o histórico de concentração nestas posições para o Experimento-01. A Tabela 5.10 mostra as propriedades dos fluidos utilizados no Experimento-01.

Tabela 5.10. Propriedades dos fluidos no Experimento-01.

EXPERIMENTO-01			
Fluido injetado (água)		Fluido Deslocado (NaI-100 g/L)	
Viscosidade (cp)	1,039	Viscosidade (cp)	1,120
Densidade (g/cm ³)	0,998	Densidade (g/cm ³)	1,072

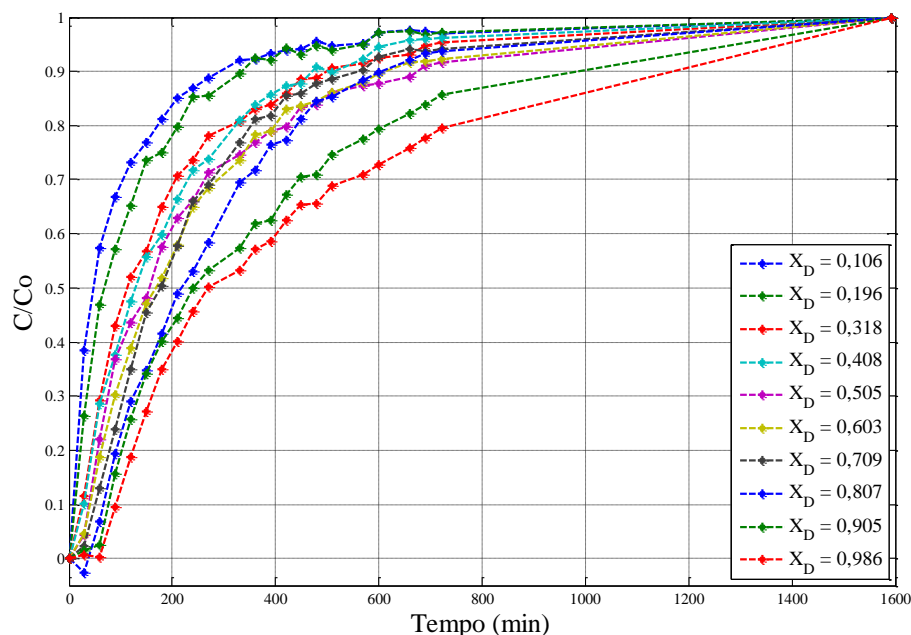


Figura 5.15. Histórico de concentração para as diferentes posições no Experimento-01.

Na Figura 5.15 observa-se que as curvas referentes às últimas posições no meio poroso, principalmente as de X_D iguais a 0,905 e 0,986 não chegam a completar-se devidamente. Isto é devido ao fato de que as tomografias deixaram de ser feitas amiúde, até o tempo de

deslocamento necessário para a saturação total da amostra nas últimas posições. Por isto, na aplicação do modelo CTRW e nos modelos tradicionais, a curva que representa o modelo teve que ser extrapolada até atingir o valor de concentração unitária. Também alguns pontos de concentração aparecem com valores negativos, resultado de erro no cálculo quando é aplicado o algoritmo que calcula uma média para cada fatia feita pela tomografia computadorizada.

A Tabela 5.11 apresenta o comprimento adimensional (X_D) selecionado e o valor da porosidade usado para calcular a velocidade intersticial em cada posição. O valor da porosidade é médio nos modelos tradicionais, porém, para as diferentes posições, foi tomada a porosidade de cada uma, para o cálculo da velocidade intersticial destas e poder compará-las com as calculadas pelo modelo CTRW.

Tabela 5.11. Comprimentos adimensionais e valores de porosidade para o Experimento-01.

X_D	0,106	0,196	0,318	0,408	0,505	0,603	0,709	0,807	0,905	0,986
Porosidade	0,108	0,098	0,109	0,113	0,115	0,114	0,116	0,105	0,107	0,096

5.3.1. Resultados obtidos no Experimento-01 com o modelo CTRW.

A aplicação do modelo CTRW fornece os parâmetros v , D , β , t_1 e t_2 para cada comprimento adimensional, definidos no Capítulo 3, após o processo de ajuste. A Figura 5.16 mostra o histórico de concentração experimental e o ajuste obtidos pelo modelo CTRW para cada comprimento adimensional.

No ajuste do modelo CTRW são obtidos os parâmetros mencionados, partindo-se de um valor inicial. A Tabela 5.12 dispõe os valores de cada parâmetro obtido pela aplicação do modelo.

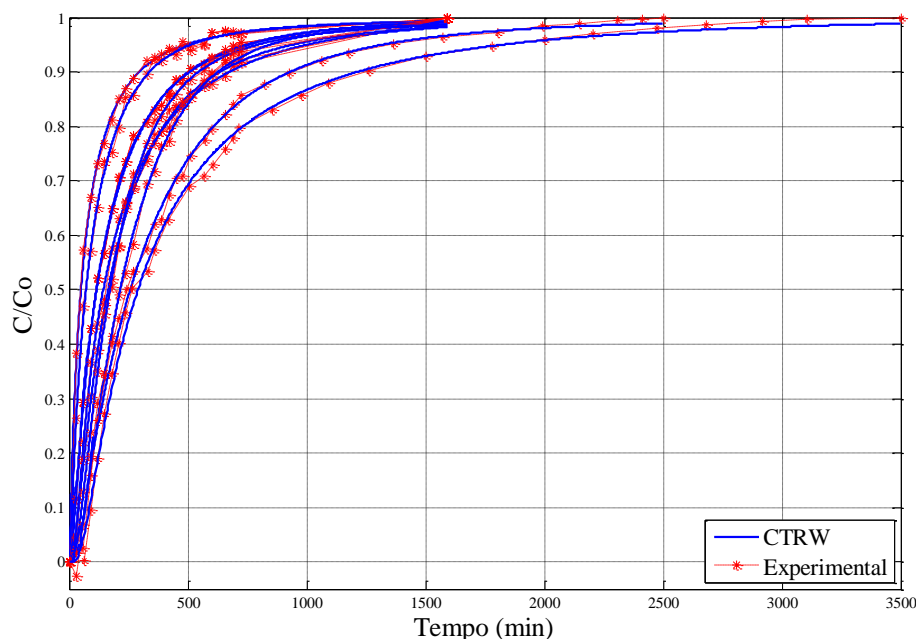


Figura 5.16. Histórico de concentração do Experimento-01 para as diferentes posições e aplicando o modelo CTRW.

Tabela 5.12. Resultados do Experimento-01 aplicando o modelo CTRW.

Resultados do modelo CTRW para o Experimento-01					
X_D	K_l (cm ² /min)	$V_{CTR\text{W}}$ (cm/min)	β	N_{Pe}	Erro (%)
0,106	7,817	0,746	1,327	7,024	0,172
0,196	10,984	0,598	1,512	4,011	0,178
0,318	11,045	0,597	1,391	3,976	0,222
0,408	16,467	1,817	0,951	8,119	0,182
0,505	8,037	1,221	0,803	11,184	0,249
0,603	20,723	1,079	1,176	3,835	0,227
0,709	15,011	0,802	1,363	3,933	0,210
0,807	12,594	0,346	1,780	2,019	0,313
0,905	35,989	0,619	1,289	1,265	0,317
0,986	37,661	0,851	1,083	1,662	0,324

Com a aplicação do modelo CTRW é possível observar que o coeficiente de dispersão varia ao longo do comprimento da amostra, mostrando um bom ajuste das curvas, como constatado no valor do erro. Este modelo também fornece o resultado de velocidade intersticial para cada posição, pela incorporação do termo de memória no cálculo. A velocidade do modelo CTRW é diferente da velocidade usada para o cálculo do coeficiente de dispersão nos modelos tradicionais, já que estes usam uma similar para cada posição ao longo do meio poroso. O valor do coeficiente β é um indicativo da heterogeneidade do meio poroso (Levy & Berkowitz, 2003).

5.3.2. Resultados obtidos no Experimento-01 com o modelo ADE.

Na aplicação do modelo ADE foi usado o método numérico de Levenberg-Marquardt como método de otimização. Para isso, utilizou-se um programa desenvolvido por Vidal Vargas (2015) no Software MATLAB.

Na Figura 5.17 podem ser observados o histórico de concentração experimental e o ajuste aplicando-se o modelo ADE para cada comprimento adimensional. Os resultados dos parâmetros e os correspondentes erros do ajuste são apresentados na Tabela 5.13.

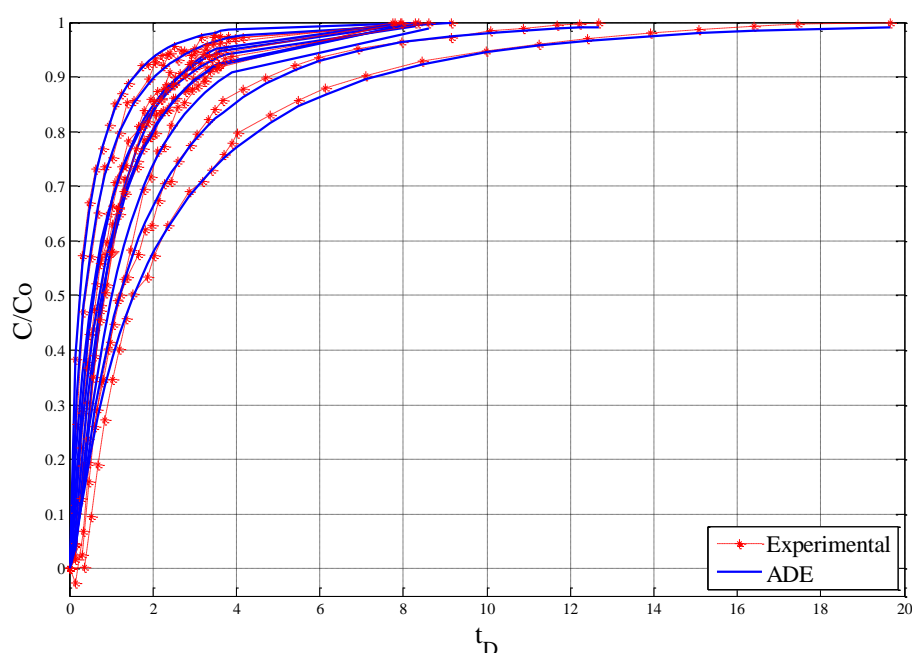


Figura 5.17. Histórico de concentração do Experimento-01 para as diferentes posições e aplicando o modelo ADE.

Tabela 5.13. Resultados do Experimento-01 aplicando o modelo ADE.

Resultados do modelo ADE para o Experimento-01				
X_D	V (cm/min)	N_{Pe}	K_l (cm ² /min)	Erro (%)
0,106	0,370	2,063	13,004	0,225
0,196	0,405	1,685	17,691	0,549
0,318	0,366	1,285	20,979	1,578
0,408	0,353	1,521	17,056	1,059
0,505	0,345	1,278	19,888	0,749
0,603	0,350	1,406	18,337	0,392
0,709	0,343	2,086	12,103	0,299
0,807	0,320	1,237	22,617	4,627
0,905	0,373	0,842	32,609	2,013
0,986	0,414	0,514	59,264	5,334

Com o modelo ADE foi obtido o parâmetro N_{Pe} (número de Peclet). Observa-se uma variação deste parâmetro ao longo da amostra, portanto a variação do coeficiente de dispersão, já que são parâmetros inversamente proporcionais. Esta variação é atribuída à heterogeneidade do meio poroso, como verificado no perfil de porosidade. É possível identificar nas curvas o comportamento assintótico ou anômalo, referido como transporte não Fickiano. Os desvios nos resultados mostram a dificuldade do modelo ADE de ajustar as curvas com este tipo de comportamento.

5.3.3. Resultados obtidos no Experimento-01 com o modelo Coats & Smith.

O modelo de Coats & Smith aplicado conforme a metodologia exposta, fornece os parâmetros governantes: número de Peclet (N_{Pe}), número de Damkholer (N_{Da}), e a fração fluente (f). Estes dois últimos embutem o coeficiente de transferência de massa e o volume de poros acessível, respectivamente.

A Figura 5.18 apresenta o histórico de concentração experimental, para cada posição adimensional, ao calculado pelo ajuste do modelo Coats & Smith. Os resultados dos parâmetros e o erro do ajuste associado, são apresentados na Tabela 5.14.

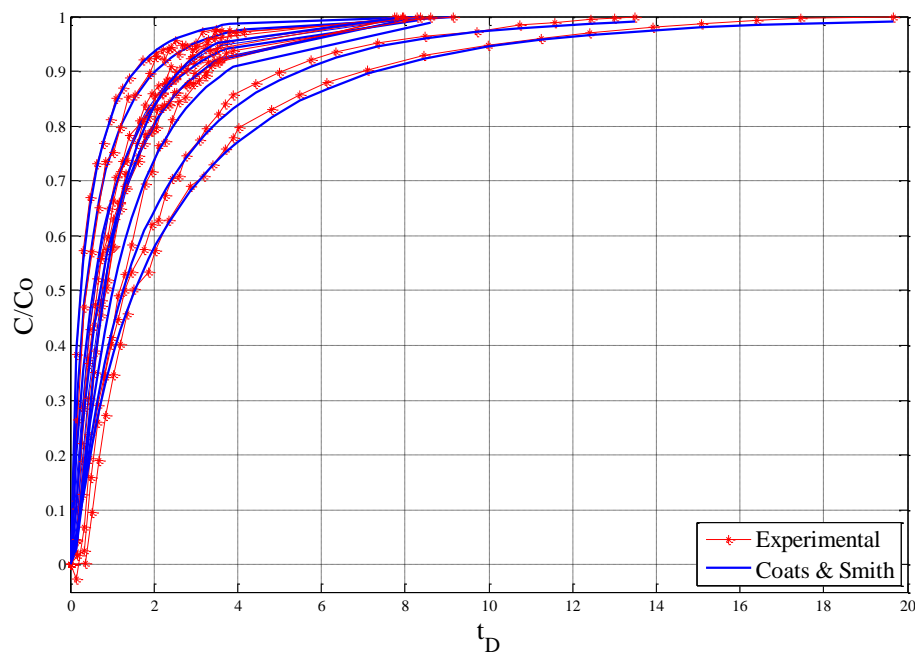


Figura 5.18. Histórico de concentração do Experimento-01 para as diferentes posições e aplicando o modelo Coats & Smith.

Tabela 5.14. Resultados do Experimento-01 aplicando o modelo Coats & Smith.

Resultados do modelo COATS & SMITH para o Experimento-01						
X_D	V (cm/min)	K_l (cm ² /min)	K_m (1/min)	f	N_{Pe}	Erro (%)
0,106	0,370	13,003	0,045	0,920	2,096	0,225
0,196	0,405	17,673	0,029	0,998	1,686	0,549
0,318	0,366	21,024	0,028	0,991	1,283	1,579
0,408	0,353	17,060	0,034	0,999	1,521	1,059
0,505	0,345	19,922	0,035	0,989	1,276	0,749
0,603	0,350	18,356	0,042	0,995	1,405	0,392
0,709	0,343	12,088	0,044	0,999	2,088	0,299
0,807	0,320	22,656	0,009	0,998	1,235	4,627
0,905	0,373	39,191	0,028	0,974	0,746	2,954
0,986	0,414	41,014	0,038	0,999	0,742	2,951

Observa-se, nos resultados do Experimento-01 aplicando-se o modelo Coats & Smith, que o valor do coeficiente de dispersão varia ao longo do comprimento da amostra, mostrando um comportamento similar ao modelo ADE. É possível identificar que o valor de f aproxima-se de 1, mostrando pequeno volume estagnado. O que significa que a maior parte do meio poroso é de volume de poro acessível, e portanto, com poucos poros sem saída. Também é possível identificar uma leve variação do parâmetro K_m (parâmetro de transferência de massa). Sobre um valor que representa uma significativa transferência de massa.

5.4. Análise de resultados para o Experimento-02.

No Experimento-02, a amostra saturada com água destilada foi submetida ao deslocamento com uma solução de iodeto de sódio (NaI) de 100 g/L, a uma vazão de 0,8 cm³/min. A duração do Experimento-02 foi de 1.430 minutos. A Figura 5.19 mostra o comportamento da condutividade do fluido na saída. O último ponto foi obtido com a medição da condutividade para tempos longos de deslocamento, porém sem avaliações tomográficas, mostrando a pequena variação da condutividade.

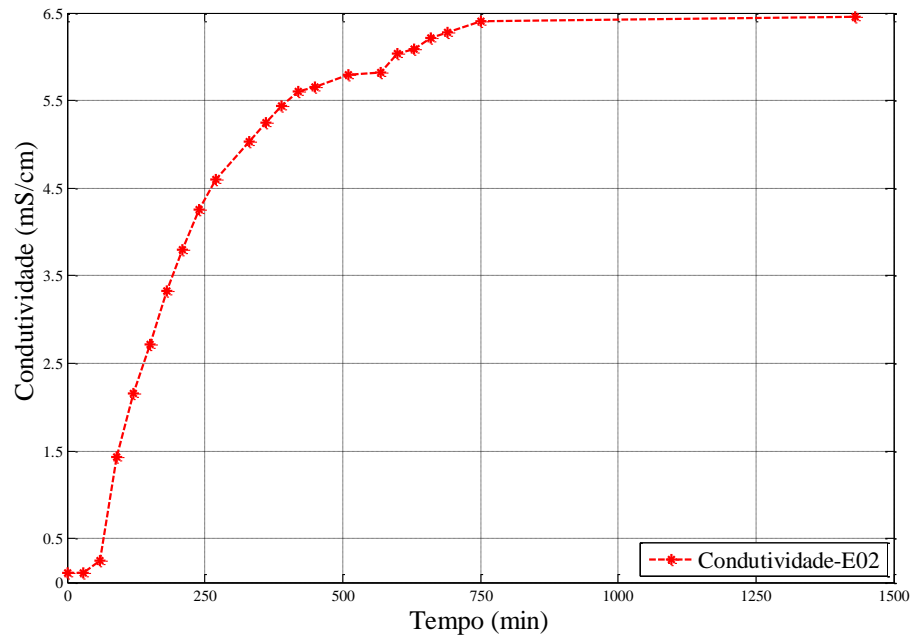


Figura 5.19. Comportamento da condutividade do Experimento-02.

Usando a Equação 5.1, determina-se o perfil de concentração na saída para o Experimento-02, que é apresentado na Figura 5.20.

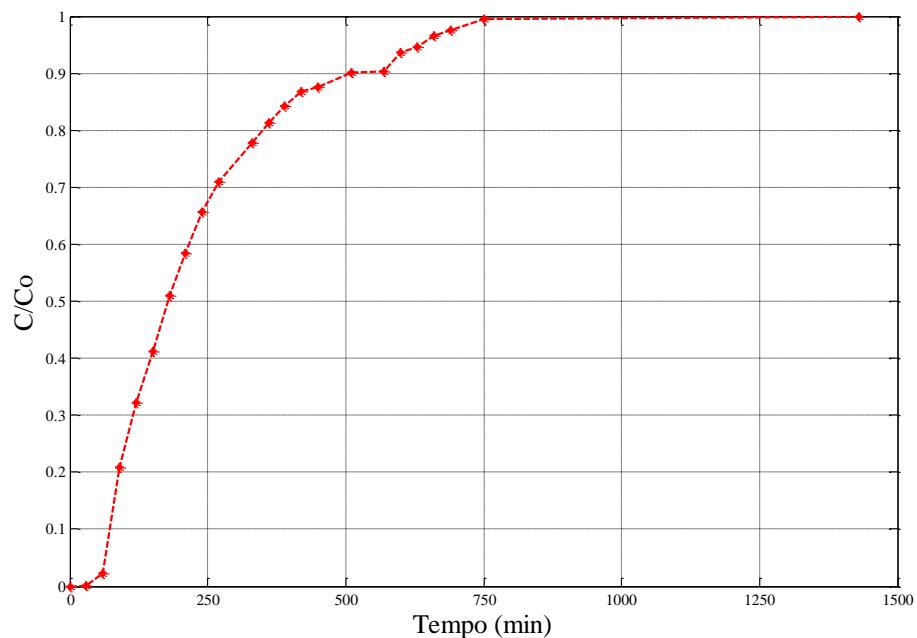


Figura 5.20. Concentração na saída do Experimento-02.

A Figura 5.21 mostra o histórico de concentração para cada posição do Experimento-02. Estas curvas foram as escolhidas para aplicar o modelo CTRW e os modelos tradicionais

com o objetivo de calcular o coeficiente de dispersão ao longo da amostra. A Tabela 5.15 mostra as propriedades dos fluidos utilizados no Experimento-02.

Tabela 5.15. Propriedades dos fluidos para o Experimento-02.

EXPERIMENTO-02			
Fluido injetado (NaI-100 g/L)		Fluido Deslocado (água)	
Viscosidade (cp)	1,120	Viscosidade (cp)	1,039
Densidade (g/cm ³)	1,072	Densidade (g/cm ³)	0,998

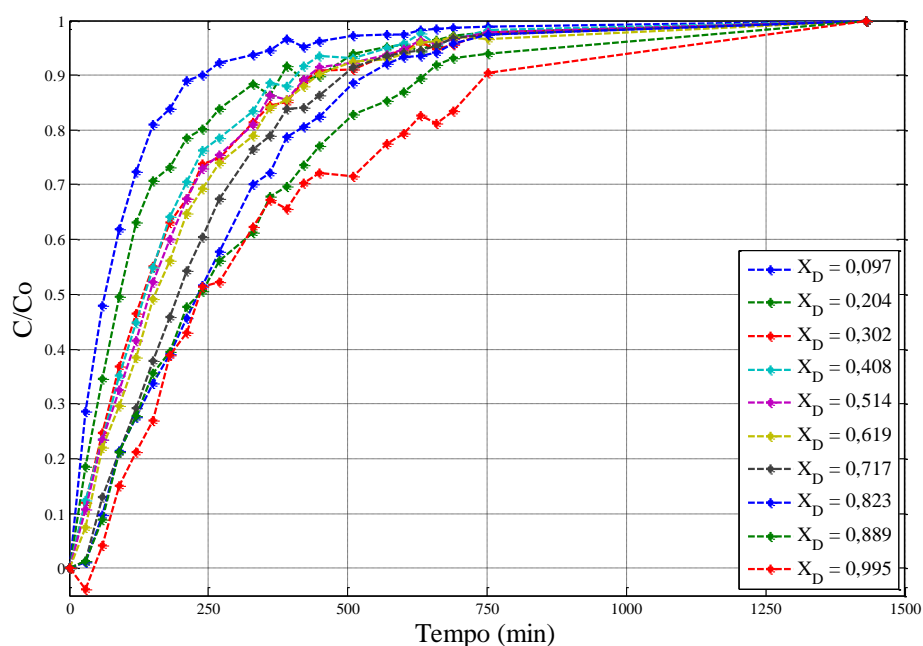


Figura 5.21. Histórico de concentração para as diferentes posições no Experimento-02.

De forma geral, os históricos obtidos para o Experimento-02 são similares aos observados para o Experimento-01. Na Tabela 5.16 é possível observar os valores de porosidade após a seleção das 10 posições das curvas experimentais para a aplicação dos modelos, com finalidade de determinar a velocidade intersticial em cada posição.

Tabela 5.16. Comprimentos adimensionais e valores de porosidade para o Experimento-02.

X_D	0,097	0,204	0,302	0,408	0,514	0,619	0,717	0,823	0,889	0,995
Porosidade	0,106	0,108	0,103	0,113	0,113	0,106	0,120	0,107	0,107	0,121

5.4.1. Resultados obtidos no Experimento-02 com o modelo CTRW

O algoritmo do modelo CTRW foi aplicado para os dados experimentais de cada comprimento adimensional no Experimento-02. Na Figura 5.22 observa-se o histórico de concentração experimental e o ajuste obtido pelo modelo CTRW para cada uma das posições ao longo da amostra. A Tabela 5.17 dispõe os valores de cada parâmetro obtido pela aplicação do modelo

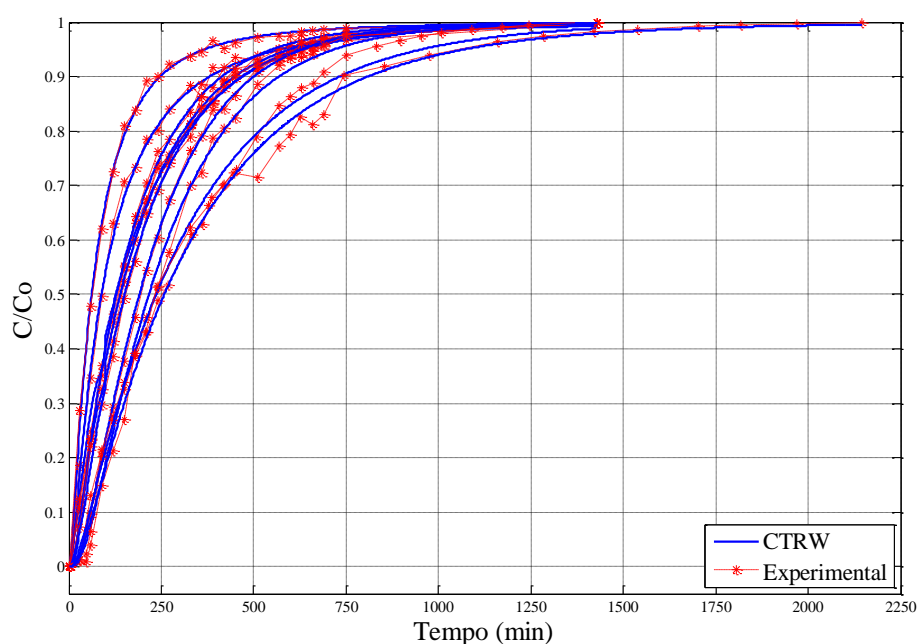


Figura 5.22. Histórico de concentração do Experimento-02 para as diferentes posições e aplicando o modelo CTRW.

Tabela 5.17. Resultados do Experimento-02 aplicando o modelo CTRW.

Resultados do modelo CTRW para o Experimento-02					
X_D	K_l (cm ² /min)	V_{CTRW} (cm/min)	β	N_{Pe}	Erro (%)
0,097	1,102	0,312	1,387	20,862	0,223
0,204	4,618	0,994	1,024	15,839	0,308
0,302	22,059	0,588	0,975	1,962	0,284
0,408	9,308	0,604	1,302	4,776	0,300
0,514	15,305	0,539	1,551	2,592	0,247
0,619	13,997	0,424	1,796	2,229	0,242
0,717	15,592	0,629	1,048	2,968	0,236
0,823	17,698	0,587	1,001	2,441	0,438
0,889	37,655	0,569	1,000	1,111	0,506
0,995	40,398	0,545	1,347	1,489	0,514

Os resultados dos parâmetros característicos e o erro do ajuste são apresentados na Tabela 5.17. Analogamente ao observado no Experimento-01, no Experimento-02 ocorreu uma variação do coeficiente de dispersão ao longo do comprimento da amostra. A variação da velocidade foi verificada na variação do parâmetro β , sendo estes parâmetros dependentes entre si. Comparando com os ajustes dos modelos tradicionais (ADE e Coats & Smith), vê-se que o modelo CTRW apresenta resultados melhores do que os obtidos no Experimento-01. Isto é constatado comparando-se os valores dos erros.

5.4.2. Resultados obtidos no Experimento-02 com o modelo ADE

Seguindo a metodologia de aplicação dos modelos de dispersão, tal como no Experimento-01, foi empregado o algoritmo de otimização do modelo ADE para o cálculo dos parâmetros que caracterizam o deslocamento dos fluidos no meio poroso. A Figura 5.23 apresenta os ajustes no histórico de concentração nas diferentes posições com o modelo ADE. Os resultados dos parâmetros correspondentes, são apresentados na Tabela 5.18.

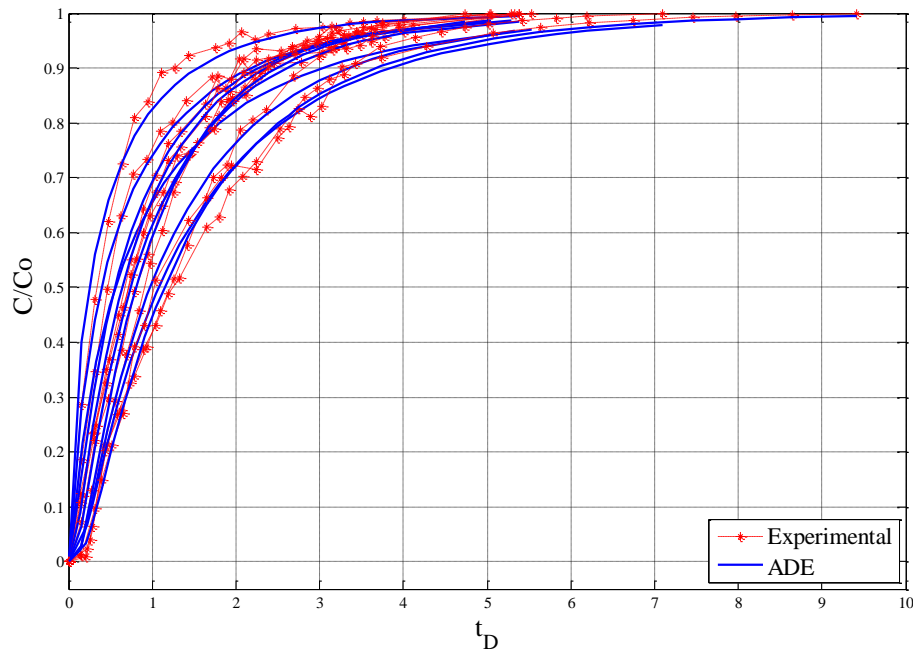


Figura 5.23. Histórico de concentração do Experimento-02 para as diferentes posições e aplicando o modelo ADE.

Tabela 5.18. Resultados do Experimento-02 aplicando o modelo ADE

Resultados do modelo ADE para o Experimento-02				
X_D	V (cm/min)	N_{Pe}	K_l (cm ² /min)	Erro (%)
0,097	0,369	2,076	13,084	2,826
0,204	0,362	1,563	17,061	2,542
0,302	0,379	1,142	24,418	5,390
0,408	0,346	1,856	13,700	2,735
0,514	0,345	1,984	12,807	1,084
0,619	0,368	1,884	14,391	0,948
0,717	0,325	2,297	10,406	1,659
0,823	0,365	1,506	17,821	5,431
0,889	0,366	1,252	21,505	4,003
0,995	0,323	1,476	16,091	1,352

Como já observado no Experimento-01, e levando-se em conta que no Experimento-02 foi empregado o mesmo meio poroso, existe uma variação do coeficiente de dispersão ao longo do comprimento da amostra. No caso do Experimento-02, o ajuste de cada histórico de concentração com o modelo ADE apresenta um maior erro, se comparado com os resultados do Experimento-01. No Experimento-02 encontrou-se uma maior dificuldade para se obter curvas suaves definidas. Sendo que a única diferença entre os experimentos reside na troca de fluido.

5.4.3. Resultados obtidos no Experimento-02 com o modelo Coats & Smith

Como no Experimento-01, o modelo Coats & Smith foi aplicado aos dados do Experimento-02, usando-se o algoritmo para obter os parâmetros característicos do modelo: N_{Pe} , N_{Da} , e f , respectivamente. A Figura 5.24 mostra o histórico de concentração e o ajuste obtido pelo modelo Coats & Smith para as diferentes posições. Os resultados dos parâmetros e o erro para cada comprimento adimensional são apresentados na Tabela 5.19.

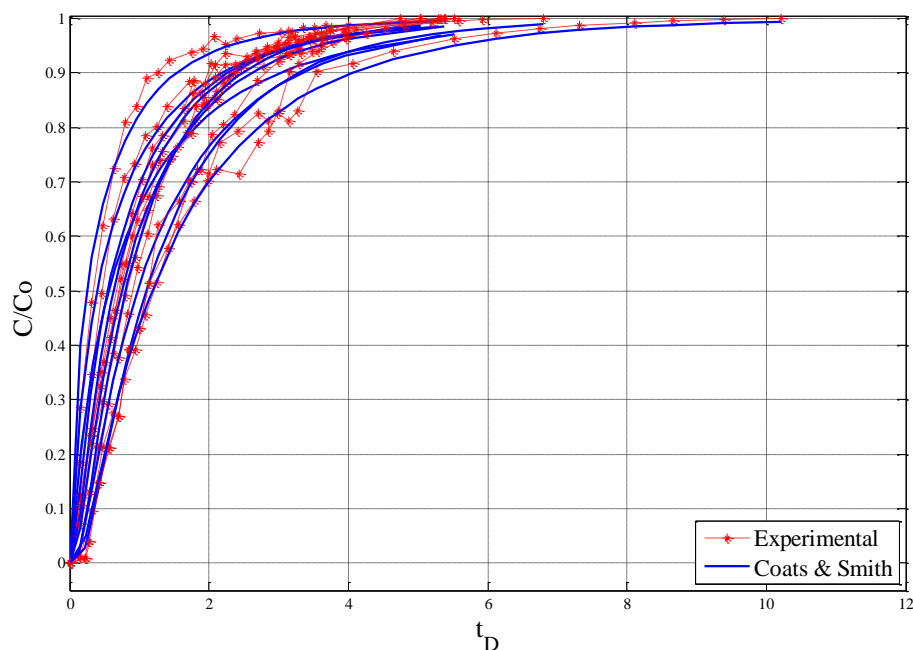


Figura 5.24. Histórico de concentração do Experimento-02 para as diferentes posições e aplicando o modelo Coats & Smith.

Tabela 5.19. Resultados do Experimento-02 aplicando o modelo Coats & Smith

Resultados do modelo COATS & SMITH para o Experimento-02						
X_D	V (cm/min)	K_I (cm ² /min)	K_m (1/min)	f	N_{Pe}	Erro (%)
0,097	0,369	13,080	0,010	0,999	2,077	2,826
0,204	0,362	17,077	0,018	0,998	1,562	2,542
0,302	0,379	24,335	0,014	0,999	1,145	5,391
0,408	0,346	13,729	0,028	0,998	1,852	2,735
0,514	0,345	12,789	0,022	1,000	1,986	1,084
0,619	0,368	14,424	0,043	0,971	1,879	0,949
0,717	0,325	10,382	0,006	0,999	2,302	1,659
0,823	0,365	17,797	0,039	0,993	1,508	5,431
0,889	0,366	13,728	0,019	0,990	1,817	1,871
0,995	0,323	20,054	0,039	0,998	1,243	1,436

Como no Experimento-01, no Experimento-02 observa-se também a variação do coeficiente de dispersão ao longo do comprimento da amostra, efeito atribuído à heterogeneidade do meio poroso. É importante destacar também que o volume estagnado é pequeno, comportamento similar ao do Experimento-01, assim como a significativa transferência de massa. Como no caso do ajuste do modelo ADE para o Experimento-02, o modelo Coats & Smith apresenta um aumento do erro no ajuste, devido possivelmente à troca de fluido e como consequência não

são obtidas curvas suaves definidas, como já foi mencionado na aplicação do modelo ADE no Experimento-02.

5.5. Análise de Resultados para o Experimento-03

No Experimento-03, a amostra saturada com uma solução de iodeto de sódio (NaI) de 100 g/L foi submetida ao deslocamento com água destilada a uma vazão de 0,8 cm³/min. É importante lembrar que no Experimento-03 inverteu-se o sentido do porta-testemunho. A duração do Experimento-03 foi de 1.419 minutos. Pela medida de condutividade do fluido na saída, este tempo foi o necessário para saturar o meio poroso com o fluido deslocante. A Figura 5.25 mostra o comportamento da medida de condutividade do Experimento-03 ao longo do tempo.

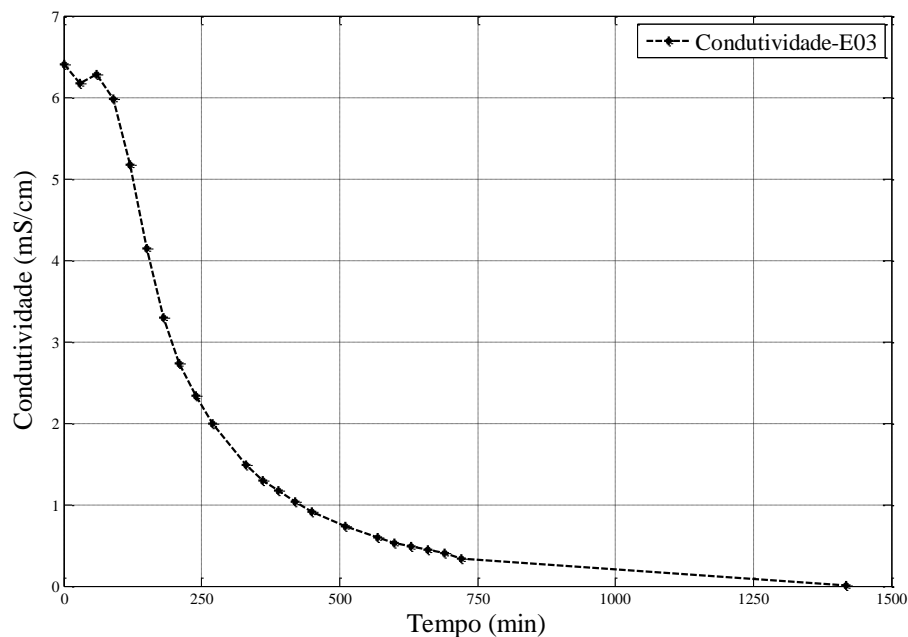


Figura 5.25. Comportamento da condutividade no Experimento-03.

Usando a Equação 5.1 calculou-se o perfil de concentração na saída para o Experimento-03, observado na Figura 5.26. É possível observar a pequena variação da condutividade no trecho final da curva, mostrando a saturação da amostra com o fluido deslocante.

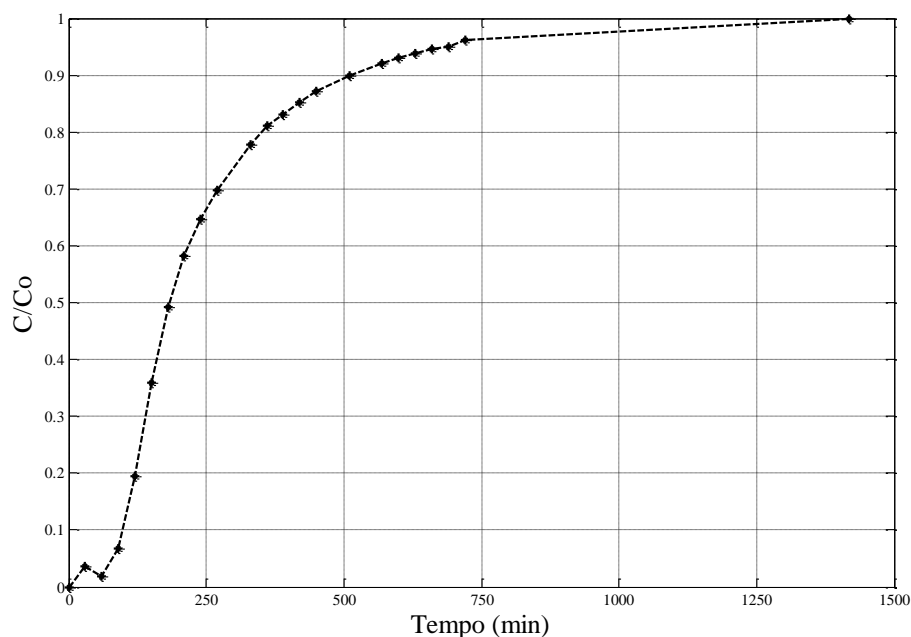


Figura 5.26. Concentração na saída do Experimento-03.

A Figura 5.27 mostra o histórico de concentração para cada seção no Experimento-03. A Tabela 5.20 mostra as propriedades dos fluidos utilizados no Experimento-03. É possível observar que as curvas nas últimas posições apresentam um melhor comportamento, mostrando-se suaves e melhor definidas. Embora as curvas apresentem uma linha reta no último trecho da Figura 5.27, não houve necessidade de extrapola-las, já que os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais. O histórico de concentração continua apresentando um comportamento anômalo, efeito da interação rocha-fluido e da distribuição de heterogeneidade do meio poroso. Este comportamento é similar para os três experimentos executados

Tabela 5.20. Propriedades dos fluidos para o Experimento-03

EXPERIMENTO-03			
Fluido injetado (água)		Fluido Deslocado (NaI-100 g/L)	
Viscosidade (cp)	1,039	Viscosidade (cp)	1,120
Densidade (g/cm ³)	0,998	Densidade (g/cm ³)	1,072

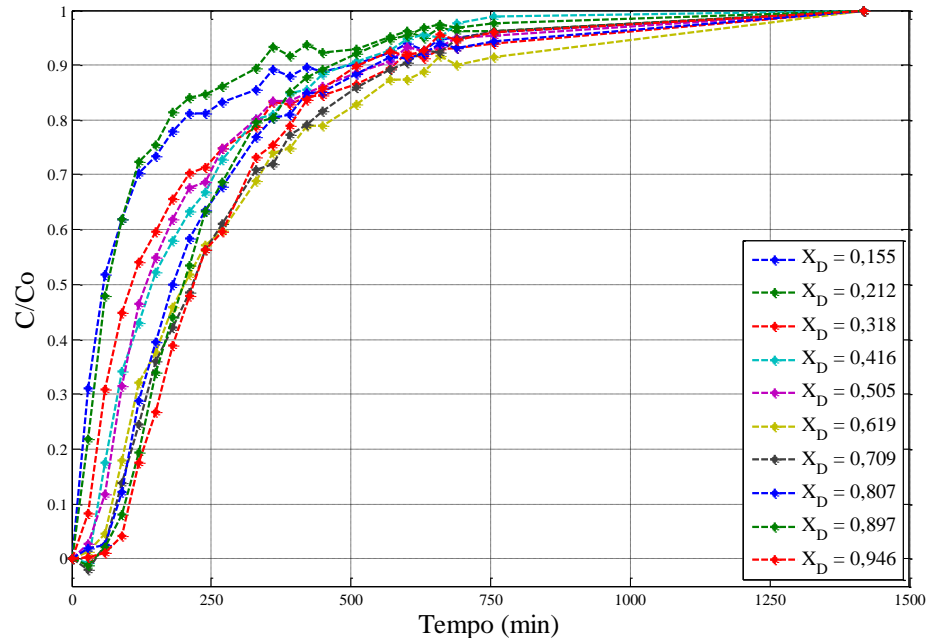


Figura 5.27. Histórico de concentração para o Experimento-03.

Na Tabela 5.21, é possível observar os valores de porosidade nas 10 posições experimentais na análise. Devido à diferença observada nas porosidades calculadas para este experimento. Primeiro, são calculados os parâmetros fenomenológicos usando as porosidades dos primeiros dois experimentos com a rocha seca e no Apêndice D são mostradas as diferenças usando a Porosidade calculada para o E03.

Tabela 5.21. Comprimentos adimensionais e valores de porosidade para o Experimento-03.

X_D	0,155	0,212	0,318	0,416	0,505	0,619	0,709	0,807	0,897	0,946
Porosidade	0,111	0,107	0,109	0,113	0,115	0,106	0,116	0,105	0,111	0,101

5.5.1. Resultados obtidos no Experimento-03 com o modelo CTRW

A Figura 5.22 mostra os ajustes do modelo CTRW para cada histórico de concentração experimental nas diferentes posições. Os resultados dos parâmetros do modelo CTRW são apresentados na Tabela 5.14. É importante lembrar que as porosidades para cada curva no histórico de concentração apresentam valores maiores, se comparados com a porosidade dos experimentos anteriores. Por tanto, a porosidade com a amostra seca é usada neste caso e no Apêndice D são mostradas as diferenças usando a porosidade do E03.

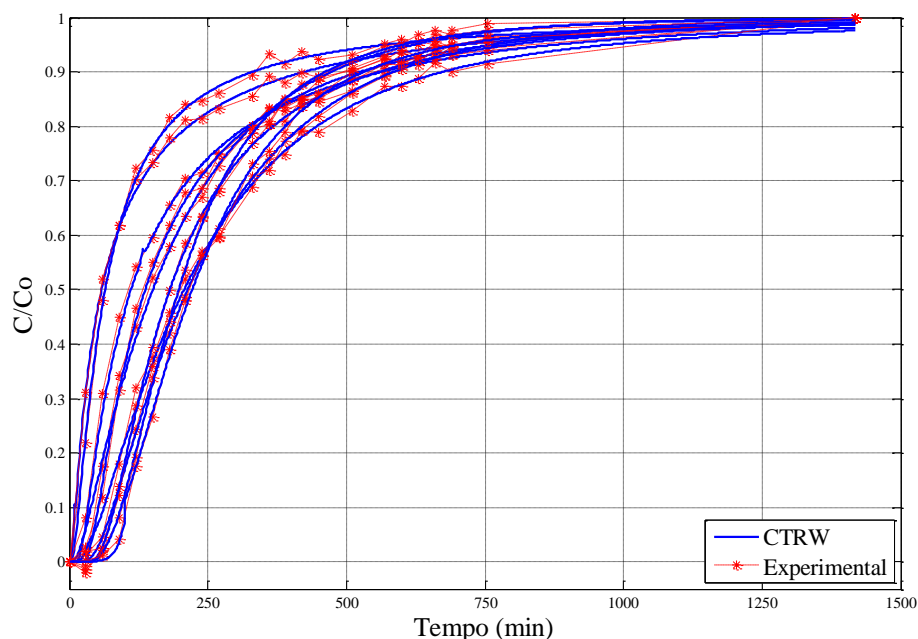


Figura 5.28. Histórico de concentração do Experimento-03 para as diferentes posições e aplicando o modelo CTRW.

Tabela 5.22. Resultados do Experimento-03 aplicando o modelo CTRW

Resultados do modelo CTRW para o Experimento-03					
X_D	K_I (cm ² /min)	V_{CTRW} (cm/min)	β	N_{Pe}	Erro (%)
0,155	2,971	1,589	0,968	39,373	0,273
0,212	3,464	0,929	1,215	19,750	0,249
0,318	0,968	0,931	1,000	70,771	0,365
0,416	7,276	0,467	1,368	4,728	0,377
0,505	0,637	0,981	1,009	113,331	0,264
0,619	7,737	0,471	1,476	4,482	0,381
0,709	6,354	0,695	1,128	8,049	0,263
0,807	1,476	1,126	1,092	56,119	0,196
0,897	2,805	0,722	1,267	18,949	0,156
0,946	4,389	0,416	1,683	6,979	0,216

Nos resultados dos parâmetros observa-se que o coeficiente de dispersão tem uma variação ao longo do comprimento do meio poroso como nos casos anteriores. O parâmetro β apresenta também uma forte variação, mostrando assim a forte influência na distribuição da heterogeneidade com o porta-testemunho na direção invertida. As heterogeneidades podem ser referenciadas com variação da permeabilidade local para cada seção. Ao se comparar os resultados deste parâmetro com os resultados dos primeiros experimentos, observa-se que os valores para cada seção são diferentes, dificultando a compreensão da distribuição de heterogeneidade global para o meio poroso em estudo.

5.5.2. Resultados obtidos no Experimento-03 com o modelo ADE

Na Figura 5.29 observa-se o ajuste do modelo ADE com o histórico de concentração para as diferentes posições no Experimento-03. Os valores dos parâmetros calculados pelo modelo ADE para cada comprimento adimensional estão apresentados na Tabela 5.23.

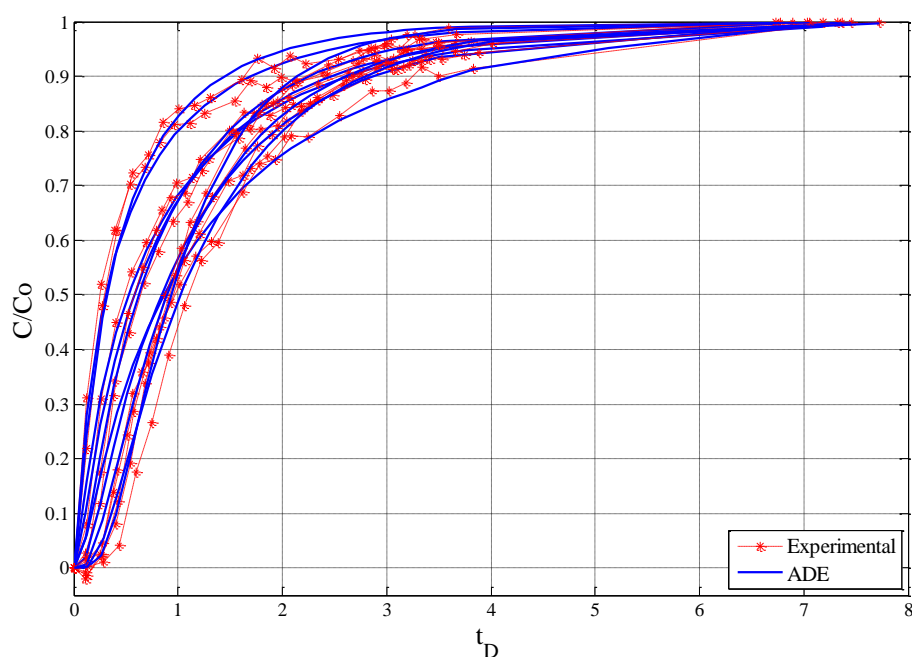


Figura 5.29. Histórico de concentração do Experimento-03 para as diferentes posições e aplicando o modelo ADE.

É possível observar a variação do coeficiente de dispersão ao longo do comprimento da amostra. Esta variação é significativa, mesmo se comparada com os experimentos anteriores.

Tabela 5.23. Resultados do Experimento-03 aplicado o modelo ADE

Resultados do modelo ADE para o Experimento-03				
X_D	V (cm/min)	N_{Pe}	K_l (cm ² /min)	Erro (%)
0,155	0,328	1,999	12,085	2,252
0,212	0,342	2,682	9,383	1,469
0,318	0,336	1,382	17,869	1,079
0,416	0,322	1,646	14,339	3,118
0,505	0,316	2,096	11,103	1,406
0,619	0,344	1,080	23,452	4,845
0,709	0,314	1,749	13,222	3,529
0,807	0,348	2,331	10,994	1,328
0,897	0,329	4,136	5,858	0,306
0,946	0,361	2,379	11,157	3,488

5.5.3. Resultados obtidos no Experimento-03 com o modelo Coats & Smith

Terminando a análise com os modelos de dispersão, foi aplicado o modelo Coats & Smith. Na Figura 5.30, observa-se o histórico de concentração experimental e o ajuste obtido pelo modelo Coats & Smith para as diferentes posições. Os resultados dos parâmetros do modelo Coats & Smith são apresentados na Tabela 5.24.

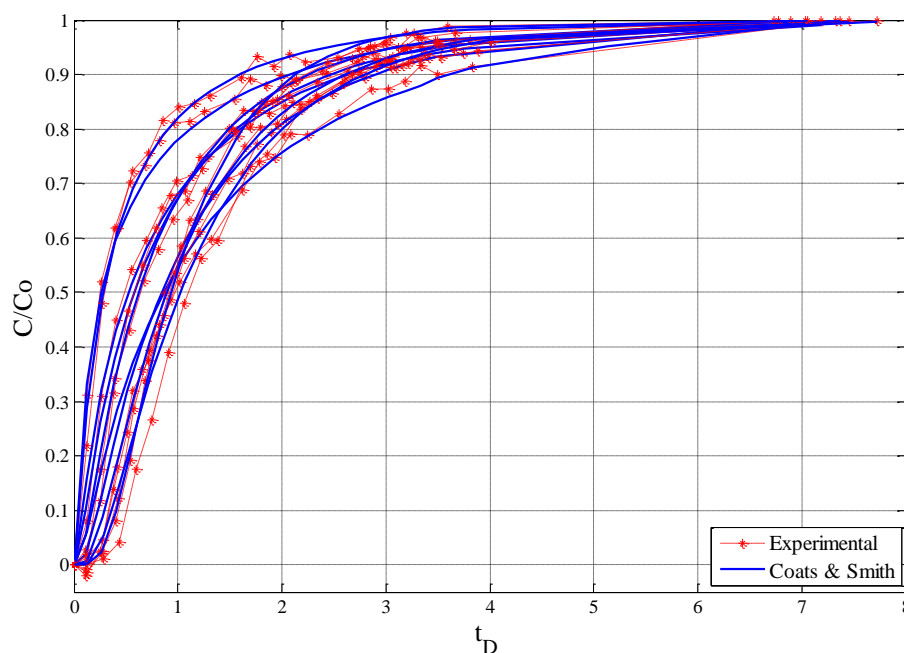


Figura 5.30. Histórico de concentração do Experimento-03 para as diferentes posições e aplicando o modelo Coats & Smith.

Tabela 5.24. Resultados do Experimento-03 aplicando o modelo Coats & Smith

Resultados do modelo COATS & SMITH para o Experimento-03						
X_D	V (cm/min)	K_1 (cm ² /min)	K_m (1/min)	f	N_{pe}	Erro (%)
0,155	0,328	14,186	0,002	0,703	1,704	0,892
0,212	0,342	10,277	0,001	0,823	2,449	0,976
0,318	0,336	17,905	0,022	1,000	1,379	1,079
0,416	0,322	14,388	0,036	0,997	1,648	3,118
0,505	0,316	11,103	0,003	1,000	2,097	1,406
0,619	0,344	23,394	0,008	0,999	1,083	4,845
0,709	0,314	13,321	0,034	0,983	1,736	3,532
0,807	0,348	10,979	0,025	0,999	2,334	1,328
0,897	0,329	5,848	0,039	1,000	4,143	0,306
0,946	0,361	11,168	0,016	0,999	2,377	3,488

Observa-se uma variação do coeficiente de dispersão ao longo do comprimento do meio poroso. Nos primeiros dois pontos, nota-se também, que nem todo o volume do fluido está sendo deslocado, mostrando uma pequena zona de volume estagnado e uma quantidade significativa de poros sem saída. O ajuste com este modelo apresenta um valor de erro muito similar ao modelo ADE. Porém, no modelo Coats & Smith são inseridos dois novos parâmetros; número de Damkholer (K_m) e a fração de volume poroso acessível (f).

5.6. Avaliação dos parâmetros: coeficiente de dispersão, velocidade intersticial, parâmetro β e número de Peclet obtidos nos ensaios de deslocamento.

A partir dos parâmetros característicos obtidos para cada modelo de dispersão aplicado, nesta seção é apresentada uma comparação dos resultados dos parâmetros em um gráfico na mesma escala.

5.6.1. Coeficiente de dispersão

5.6.1.1. Coeficiente de dispersão para o Experimento-01 e 02

A Figura 5.31, dispõe conjuntamente os coeficientes de dispersão calculados com os modelos tradicionais e com modelo CTRW.

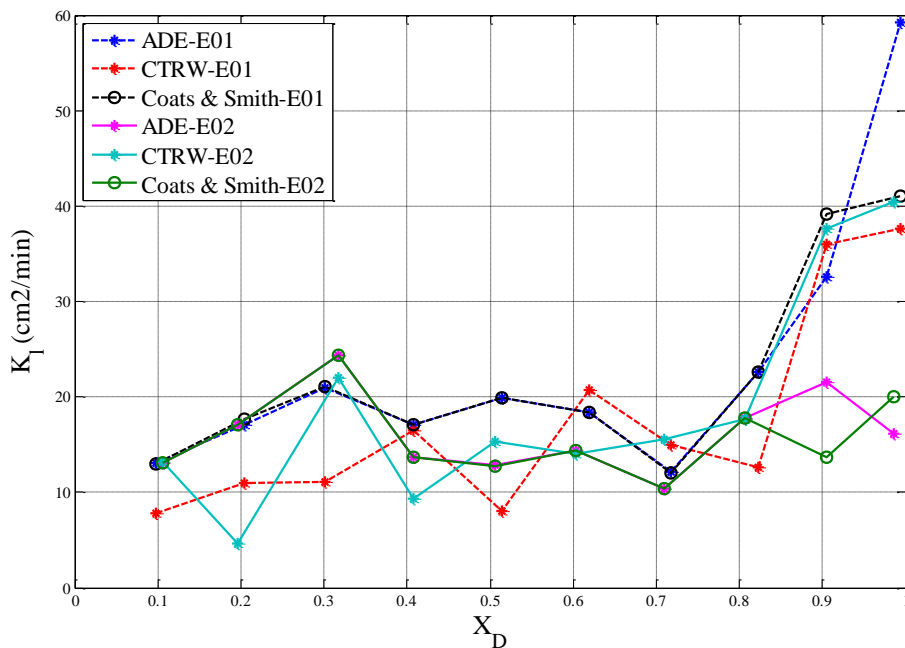


Figura 5.31. Coeficiente de dispersão para o Experimento-01 e o Experimento-02.

Nota-se que os resultados do coeficiente de dispersão apresentaram valores diferentes para cada modelo aplicado nos dois Experimentos. A variação do coeficiente de dispersão mostra uma ideia da variação na distribuição de heterogeneidade e é causada também pela interação fluido-rocha no meio poroso. Foi obtida uma média do coeficiente para o Experimento-01 com os métodos tradicionais de $19.11 \text{ cm}^2/\text{min}$ e para o modelo CTRW de $13.80 \text{ cm}^2/\text{min}$. Para o Experimento-02, as correspondentes médias foram de $15.24 \text{ cm}^2/\text{min}$ e de $15.44 \text{ cm}^2/\text{min}$ respectivamente. Estes são resultados muito significativos, já que os modelos tradicionais são os mais usados no cálculo do coeficiente e estes mostraram valores similares, mostrando a boa aproximação obtida pelo modelo CTRW.

5.6.1.2. Coeficiente de dispersão para o Experimento-03

A Figura 5.32 apresenta os perfis do coeficiente de dispersão calculado tanto pelos modelos tradicionais como pelo modelo CTRW para o Experimento-03.

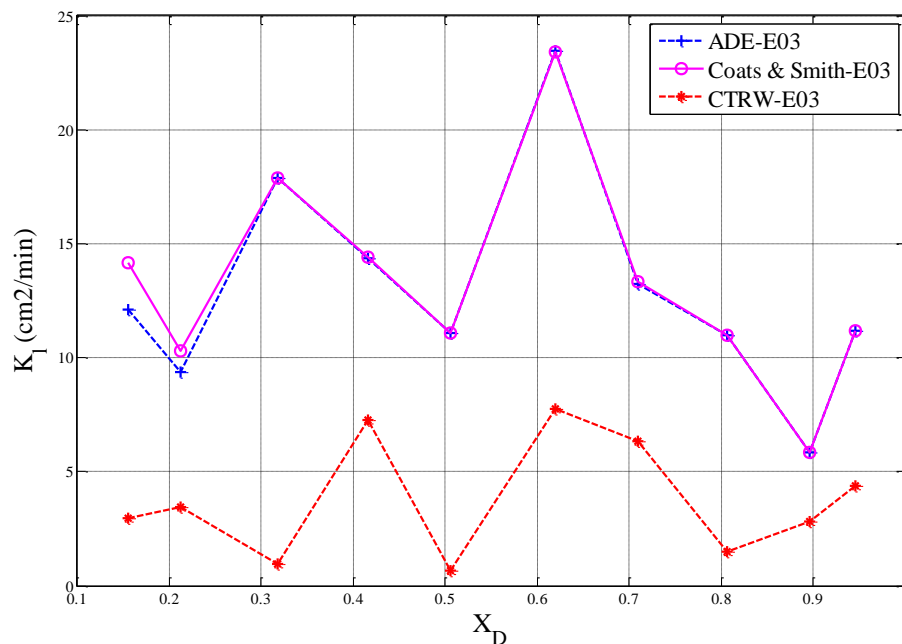


Figura 5.32. Coeficiente de dispersão obtido para o Experimento-03.

Nos perfis do coeficiente de dispersão calculados pelo modelo ADE e pelo modelo Coats & Smith, um comportamento similar é verificado como já evidenciado nos experimentos anteriores, mostrando assim a similaridade na modelagem matemática e nos resultados, exceto

para os parâmetros do volume fluente e de transferência de massa do modelo Coats & Smith. Cabe observar que o comportamento no perfil do coeficiente de dispersão do modelo CTRW e dos outros modelos exibem um comportamento similar, sendo diferentes somente na escala dos resultados. Este comportamento é devido ao efeito de heterogeneidade já mencionado. Neste caso, os valores calculados deram uma média diferente ao se comparar cada modelo. Para o modelo CTRW a média foi de $3.21 \text{ cm}^2/\text{min}$ e para os modelos tradicionais foi de $11.62 \text{ cm}^2/\text{min}$. As medias são diferentes ao comparar-se com os primeiros dois experimentos, isto mostra a interação dos fluidos com o meio poroso, gerando regimes que causam esse resultado tanto para o coeficiente de dispersão como a velocidade que é apresentada na próxima seção.

5.6.2. Velocidade intersticial

5.6.2.1. Perfil de velocidade intersticial para o Experimento-01 e 02

Na Figura 5.33, encontram-se os perfis de velocidade intersticial para o Experimento-01 e para o Experimento-02. São apresentados os valores de velocidade intersticial empregados no calculado do coeficiente de dispersão.

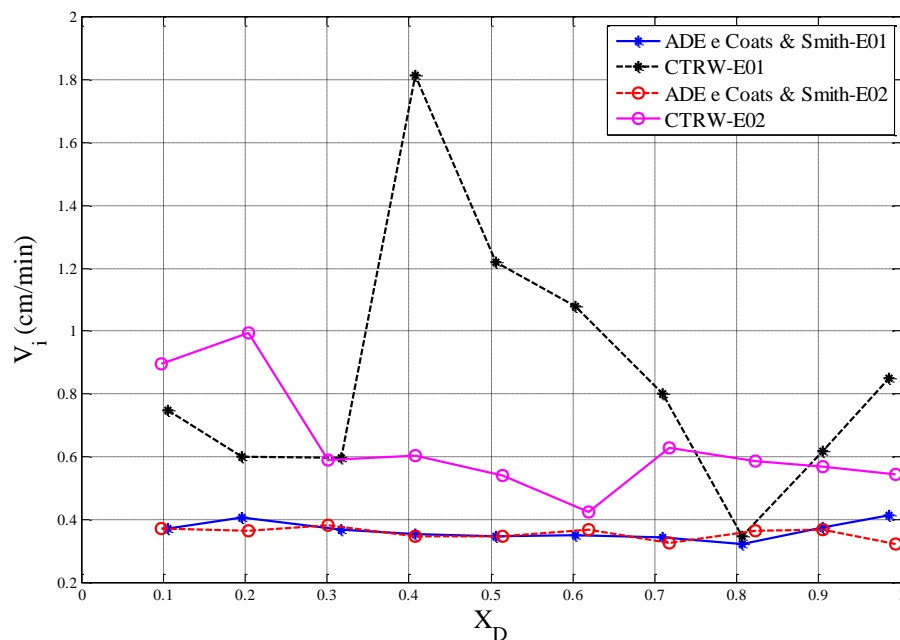


Figura 5.33. Perfis de velocidade intersticial para o Experimento-01 e o Experimento-02.

Assim como foi observado no perfil do coeficiente de dispersão ao longo do meio poroso para o Experimento-01 e 02, também é possível verificar que as velocidades calculadas a partir da velocidade de injeção e da porosidade, empregadas na aplicação do modelo ADE e o modelo Coats & Smith apresentaram valores similares ao longo do comprimento do meio poroso. Isto partindo da premissa que os modelos tradicionais seguem a Lei de Fick com velocidade constante. O resultado das médias para o Experimento-01 e 02 aplicando os modelos tradicionais foram de 0.359 cm/min e de 0.364 cm/min, respectivamente. No entanto, o perfil de velocidade calculado pelo modelo CTRW no Experimento-01 apresenta valores diferentes. O perfil do Experimento-02 calculado pelo modelo CTRW apresenta valores similares aos usados na aplicação dos modelos tradicionais. A média da velocidade do modelo CTRW para o Experimento-01 e 02 foram de 0.774 cm/min e 0.588 cm/min, respectivamente. Os picos nos perfis de velocidade são resultado da pouca interação da parte advectiva e dispersiva, mostrando uma maior heterogeneidade, e assim uma maior velocidade (Levy & Berkowitz, 2003). Isto também pode ser verificado no perfil do parâmetro β . Porém, os dois perfis são diferentes.

5.6.2.2. Perfil de velocidade intersticial para o Experimento-03

Na Figura 5.34 observa-se o perfil de velocidade intersticial calculado pelo modelo CTRW e pelos modelos tradicionais no Experimento-03.

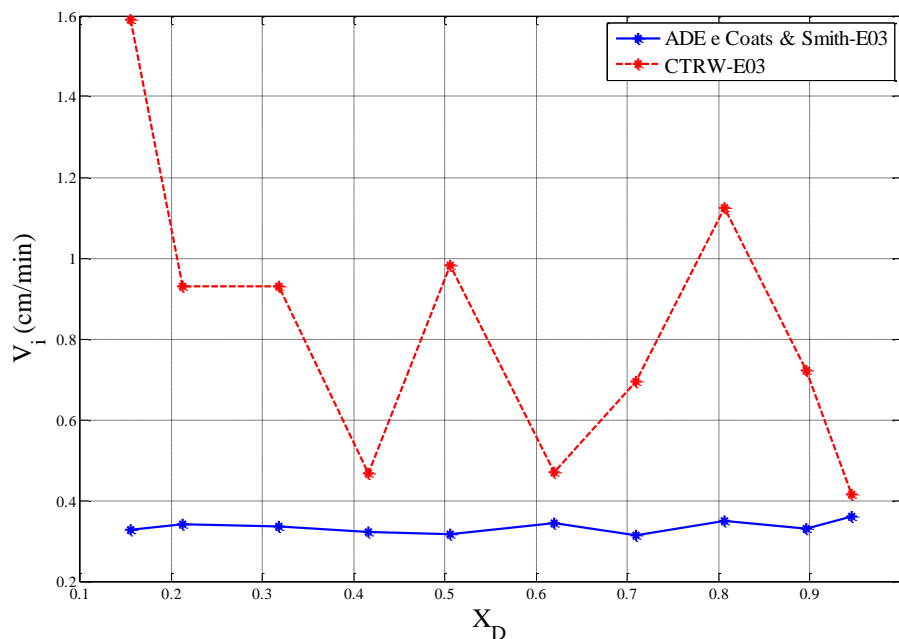


Figura 5.34. Perfis de velocidade intersticial para o Experimento-03.

Como observado nos experimentos anteriores, o perfil de velocidade intersticial empregado no cálculo do coeficiente de dispersão aplicando os modelos tradicionais apresenta valores similares ao longo do comprimento da amostra. No entanto, o perfil de velocidade intersticial calculado pelo modelo CTRW apresenta valores altos e baixos em diferentes posições ao longo do comprimento do meio poroso, devido possivelmente ao efeito das heterogeneidades e feito da interação rocha-fluido. Como já foi mencionado nos perfis de velocidade dos primeiros dois experimentos, no Experimento-03 é possível observar muitos picos de velocidade, possivelmente devido a uma distribuição de heterogeneidade diferente quando o porta-testemunho foi invertido. No início do perfil de velocidade é possível identificar um valor alto de velocidade na aplicação do modelo CTRW. Este valor possivelmente foi causado pelo efeito na entrada do porta-testemunho, uma vez que para evitar uma segregação do fluido na entrada, um pequeno volume inicial de fluido foi injetado com uma vazão maior. Este volume injetado foi basicamente o mesmo volume do tubo inserido no difusor da entrada (para calcular o valor do CT do fluido). A média de velocidade para o modelo CTRW foi de 0.825 cm/min.

5.6.3. Parâmetro β

5.6.3.1. Perfil do parâmetro β para o Experimento 01 e 02

Na Figura 5.35 observa-se o perfil do parâmetro β calculado pelo modelo CTRW para o Experimento-01 e para o Experimento-02.

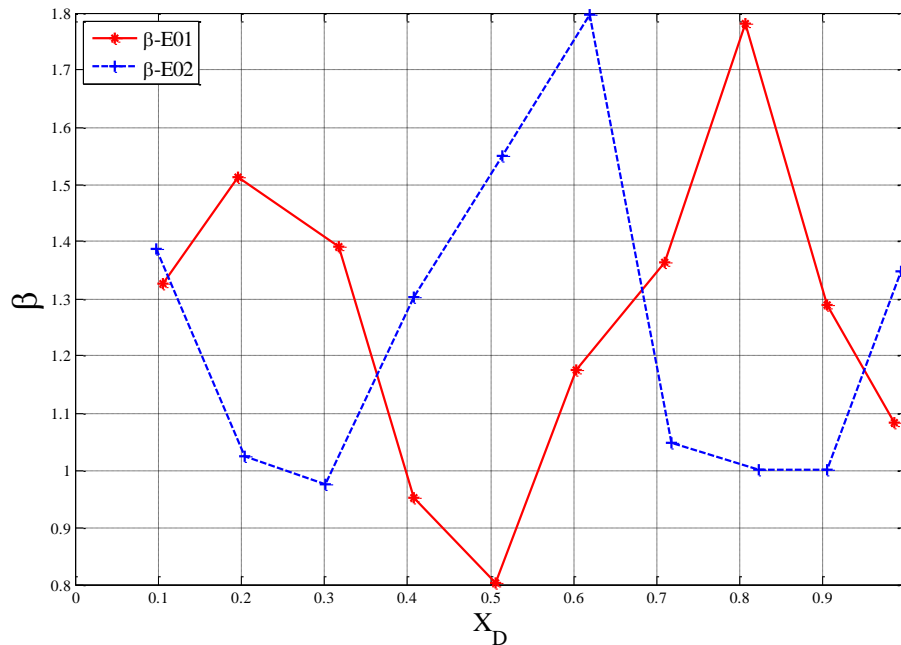


Figura 5.35. Parâmetro β para o Experimento-01 e para o Experimento-02.

Na descrição do modelo CTRW, o parâmetro β é mostrado como uma das variáveis que fornecem um indicativo da variação de heterogeneidade ao longo do comprimento da amostra (B. Berkowitz et al., 2006; Levy & Berkowitz, 2003). Este parâmetro é dependente da velocidade intersticial, quando o parâmetro apresenta um valor pequeno, o valor da velocidade é grande. O meio poroso foi mantido na mesma direção durante a execução destes experimentos, só foram invertidos os fluidos. É importante mencionar que os fluidos apresentavam propriedades físico-químicas similares, esperava-se que o comportamento do parâmetro β fosse similar para os dois experimentos. No entanto, o comportamento da distribuição de cada valor ao longo do comprimento do meio poroso apresenta uma distribuição diferente, mostrando possivelmente diferentes caminhos preferenciais para o deslocamento. É possível que o parâmetro β só represente a variável exponencial da lei de potência (PL). A variação do parâmetro também pode ser observada nos perfis de velocidade, já que estes não apresentaram comportamentos similares.

5.6.3.2. Perfil do parâmetro β para o Experimento-03

O perfil do parâmetro de β calculado pelo modelo CTRW para o Experimento-03 é apresentado na Figura 5.36.

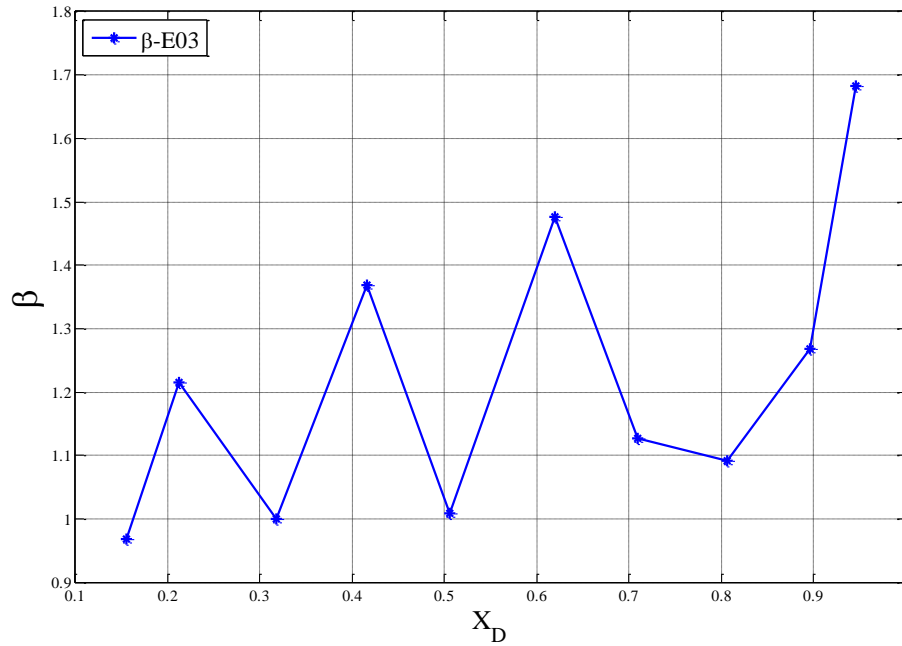


Figura 5.36. Parâmetro β para o Experimento-03.

O parâmetro β calculado pelo modelo CTRW exibe uma forte variação ao longo do comprimento do meio poroso, apresentando assim valores que oscilam entre 0.9 e 1.7. O perfil é caracterizado por picos de valores altos e baixos, sucessivamente para cada seção do meio poroso. Esta variação dos parâmetros é referida como devido ao efeito das heterogeneidades. Este comportamento é mais significativo ao comparar com os experimentos anteriores, quando o porta-testemunho está invertido, como se o meio poroso apresentasse caminhos preferenciais com uma distribuição diferente. Isto é constatado no perfil de porosidade do Experimento-03. Destes resultados, é possível ver que a distribuição de heterogeneidade do meio poroso apresenta uma forte variação, levando em conta a direção do porta-testemunho, mesmo sendo usadas as porosidades com a rocha seca. Na avaliação deste perfil justamente com o perfil de velocidade, nota-se que para valores pequenos de β , a velocidade apresenta valores altos.

5.6.4. Número de Peclet

5.6.4.1. Perfil do número de Peclet para o Experimento-01 e 02

Na figura 5.37 encontram-se os resultados do perfil do número de Peclet para o Experimento-01 e para o Experimento-02, calculados pela aplicação dos modelos tradicionais e pelo modelo CTRW.

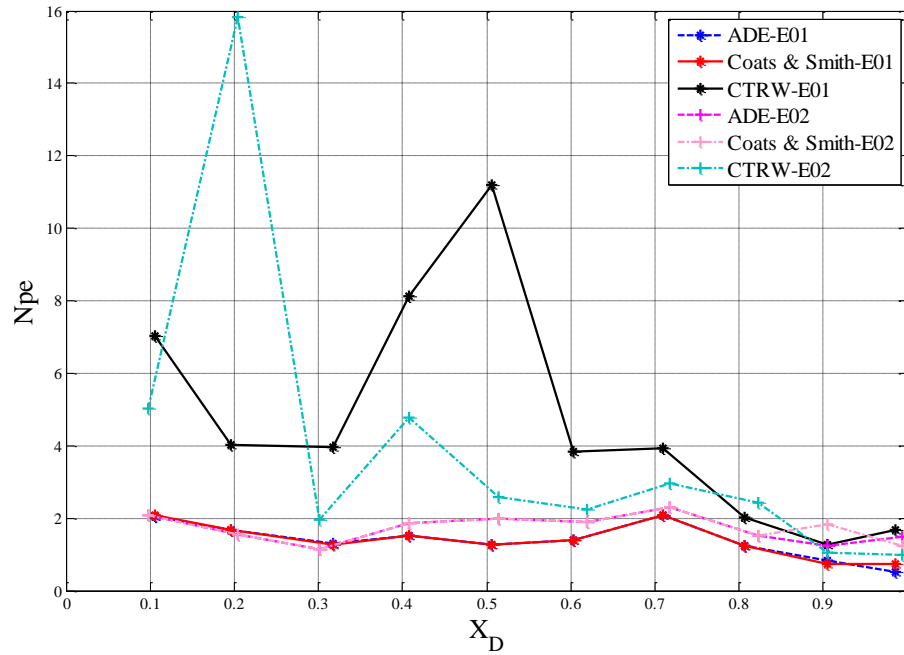


Figura 5.37. Perfis do número de Peclet para o Experimento-01 e o Experimento-02.

Como mostrado nos perfis de velocidade para os modelos ADE e Coats & Smith, os números de Peclet calculados a partir da velocidade de injeção e do coeficiente de dispersão, apresentaram valores similares. Já, os perfis de número de Peclet calculados a partir dos perfis de velocidade e coeficiente de dispersão obtidos pelo modelo CTRW apresentaram um comportamento diferente. Uma vez a que o número de Peclet é função da velocidade e do coeficiente de dispersão, estes perfis assemelham-se aos perfis de velocidade tanto para o Experimento-01 como no Experimento-02, apresentando valores diferentes nas mesmas posições. Os picos no perfil de número de Peclet correspondem a zonas de alta velocidade. Estas zonas são possivelmente mais permeáveis.

5.6.4.2. Perfil do número de Peclet para o Experimento-03

A Figura 5.38 dispõe os perfis do número de Peclet obtidos pela aplicação dos modelos tradicionais e do modelo CTRW para cada posição do meio poroso para o Experimento-03.

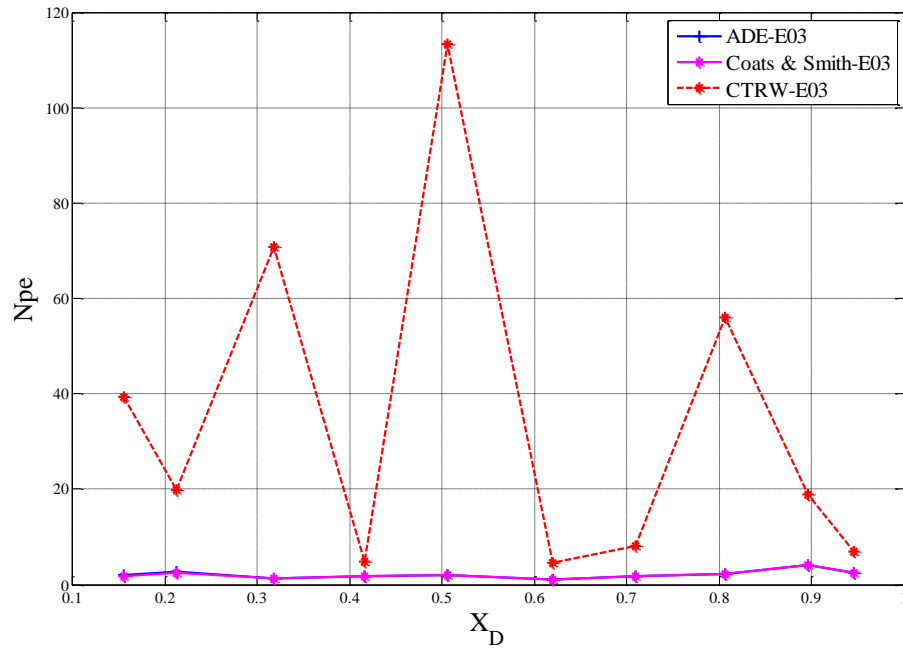


Figura 5.38. Perfis do número de Peclet para o Experimento-03.

Como nos experimentos anteriores, os perfis do número de Peclet para os modelos ADE e Coats & Smith são similares, mostrando quase uma linha quase reta ao longo do comprimento do meio poroso. No entanto, o perfil do número de Peclet calculado a partir das velocidades intersticiais e do coeficiente de dispersão determinados pelo modelo CTRW apresenta uma variação significativa ao longo do comprimento do meio poroso. Isto ocorre devido à variação tanto do perfil de velocidade, como do coeficiente de dispersão e do parâmetro β . Tais perfis fornecem uma idéia da heterogeneidade do meio poroso, diferindo dos resultados dos experimentos anteriores.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

- Aplicou-se o MCT com sucesso na construção das diferentes curvas tipo, mostrando a variação dos diferentes parâmetros fenomenológicos que o constituem.
- Na avaliação das curvas tipo criadas com o MCT e ajustadas pelo modelo CTRW foi observado que os melhores ajustes e resultados do N_{Pe} foram obtidos para comprimentos médios.
- Para comprimentos pequenos e grandes o modelo CTRW apresentou desvios nos resultados.
- Em todos os casos da variação de N_{Da} (transferência de massa) para cada comprimento, foi observado que para valores grandes deste parâmetro, os resultados de N_{Pe} obtidos pelo modelo CTRW não foram próximos aos usados inicialmente na construção das curvas tipo. Assim os melhores resultados foram obtidos para valores de 0.1 e 1. No entanto, para comprimentos pequenos, o resultado de N_{Pe} obtido pelo modelo CTRW apresentou uma diferença significativa ao serem comparados com os valores iniciais.
- Na avaliação de N_{Pe} para todas as curvas tipo, observa-se que os melhores resultados foram obtidos para grandes valores deste parâmetro, levando em conta que o coeficiente de transferência de massa deve ser pequeno. Para valores pequenos do parâmetro, existe uma maior interação rocha-fluidos e a transferência de massa afeta os resultados do coeficiente de dispersão.
- Os melhores resultados da aplicação do modelo CTRW são obtidos para coeficiente de transferência de massa pequenos e para N_{Pe} grandes, o que evidencia a influência da parte convectiva na construção das curvas tipo. Neste caso é importante lembrar que o modelo CTRW não leva em conta a transferência de massa dentro do equacionamento matemático.
- Aplicou-se a técnica de tomografia computadorizada de raios-X para obter os perfis de porosidade da amostra de rocha usada nos experimentos. Constatou-se diferenças nas porosidades medidas na mesma amostra. Atribui-se a diferença ao procedimento distinto de cálculo utilizado.
- A aplicação da TC de raios-X foi ajustada para medir com sucesso o histórico de concentração para cada posição ao longo do comprimento da amostra de rocha carbonática.

- Aplicou-se com sucesso a medição das condutividades do efluente para todos os Experimentos, coletando-se volumes de fluido na saída em tempos pré-estabelecidos.
- Observou-se um bom ajuste ao histórico de concentração para cada posição aplicando o modelo CTRW em todos os experimentos, constatado com o valor do erro para cada curva ajustada.
- Na obtenção do coeficiente de dispersão aplicando os modelos tradicionais foi possível observar que este parâmetro é similar nos seus resultados para os dois modelos tradicionais em todos os experimentos, resultado esperado, dada a similaridade matemática dos modelos.
- Os coeficientes de dispersão calculados e avaliados para os primeiros dois experimentos aplicando os modelos de dispersão apresentaram valores próximos nos seus resultados, mostrando que o modelo CTRW pode obter bons resultados na determinação do coeficiente, considerando que os modelos tradicionais são os mais usados.
- No perfil do coeficiente de dispersão para o Experimento-03 foi possível observar que os resultados para cada seção se comportam de forma similar, só variando na escala dos valores.
- Na avaliação do parâmetro β , foi possível observar que para todos os experimentos executados, este apresentou valores diferentes, dificultando a compressão do parâmetro ao longo do meio poroso. A variação deste parâmetro está diretamente relacionada com a variação da velocidade, diferentes para todos os Experimentos.
- Na avaliação dos parâmetros para o Experimento-03, observou-se que os comportamentos dos perfis foram similares na aplicação do modelo CTRW, apresentando bons resultados no coeficiente de dispersão ao comparar a relação do parâmetro β com a velocidade calculada.

RECOMENDAÇÕES

- Realizar mais experimentos de deslocamento, no entanto, variando a vazão de cada experimento, com vazões altas (negligenciando a transferência de massa) e baixas (levando em conta a transferência de massa) para cada experimento, com o objetivo de mostrar a robustez dos modelos e identificar o efeito da heterogeneidade do meio poroso com a mudança da vazão.
- Estudar o modelo CTRW, incluindo o cálculo do coeficiente de dispersão, levando em conta a possível transferência de massa no meio poroso.
- Comparar os valores obtidos do coeficiente de dispersão e dos outros coeficientes característicos do deslocamento miscível, com outra amostra de coquina proveniente da mesma pedreira, para identificar o comportamento das distribuições das propriedades petrofísicas e ter um maior conhecimento da estrutura interna deste tipo de rocha.
- Aplicar o modelo CTRW para mais curvas do histórico de concentração de outras seções para mostrar de uma melhor forma a variação de cada parâmetro obtido neste estudo.

7. REFERÊNCIAS

- ABRAMOWITZ, M., & STEGUN, A.. Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. (1972)
- ARYA, A., HEWETT, T. A., LARSON, R. G., & LAKE, L. W. Dispersion and Reservoir Heterogeneity. SPE Reservoir Engineering, 3(01), 139–148, (1988). <http://doi.org/10.2118/14364-PA>
- BAKER, L. E., & YELLING, W. F. Factors Affecting Miscible Flooding Dispersion Coefficients. Journal of Canadian Petroleum Technology, 20(04), 69–75, (1981).
- BELILA, A. M. Caracterização Petrofísica dos Carbonatos da Formação Morro do Chaves, Bacia de Sergipe-Alagoas, (2014), p 73, Universidade Estadual de Campinas.
- BERKOWITZ, B., CORTIS, A., DENTZ, M., & SCHER, H. Modeling non-Fickian transport in geological formations as a continuous time random walk. Reviews of Geophysics, 44(2), 1 – 49, (2006). <http://doi.org/10.1029/2005RG000178>
- BERKOWITZ, B., KLAFTER, J., METZLER, R., & SCHER, H., Physical Pictures of Transport in Heterogeneous Media: Advection-Dispersion, Random Walk and Fractional Derivative Formulations. Water Resources Research, 38(10), 1191–1202, (2002). <http://doi.org/10.1029/2001WR001030>
- BERKOWITZ, B., KOSAKOWSKI, G., MARGOLIN, G., & SCHER, H., Application of continuous time random walk theory to tracer test measurements in fractured and heterogeneous porous media. Ground Water. 39(4), 593-603, (2001). <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11447859>
- BERKOWITZ, B., & SCHER, H., Exploring the nature of non-Fickian transport in laboratory experiments. Advances in Water Resources, 32(5), 750–755, (2009). <http://doi.org/10.1016/j.advwatres.2008.05.004>
- BERKOWITZ, B., SCHER, H., & SILLIMAN, S. E. Anomalous transport in laboratory-scale , heterogeneous porous media. Water Resources Research, 36(1), 149–158, (2000).
- BIJELJIC, B., & BLUNT, M. . J., A Physically Based Description of Dispersion in Porous Media. San Antonio, Texas, (2006), 6p.
- BRIGHAM, W. E., Mixing Equations in Short Laboratory Cores. Society of Petroleum Engineers Journal, 14(01), 91–99, (1974). <http://doi.org/10.2118/4256-PA>
- BRIGHAM, W. E., RAMEY, H. J., PANDE, K. K., & CORRÊA, A. C., Computation and Interpretation of Miscible Displacement Performance in Heterogeneous Porous Media. Society of Petroleum Engineers Journal, 5(01), 69–78, (1990).
- COATS, K. H., & SMITH, B. D., Dead-End Pore Volume and Dispersion in Porous Media. Society of Petroleum Engineers Journal, 4(01), 73–84, (1964). <http://doi.org/10.2118/647-PA>

- CORTIS, A., & BERKOWITZ, B., Anomalous Transport in “ Classical ” Soil and Sand Columns. Soil Science Society Os America, (1959), 1539–1548, (2004).
- CORTIS, A., CHEN, Y., SCHER, H., & BERKOWITZ, B., Quantitative characterization of pore-scale disorder effects on transport in “homogeneous” granular media. *Physical Review E*, 70(4), 1108–1114, (2004). <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.041108>
- CORTIS, A., EMMANUEL, S., RUBIN, S., WILLBRAND, K., & BERKOWITZ, B., The CTRW Matlab toolbox v3.1 : a practical user’s guide. Department of Environmental Sciences and Energy Research. (2013), 29p.
- CORTIS, A., GALLO, C., SCHER, H., & BERKOWITZ, B., Numerical simulation of non-Fickian transport in geological formations with multiple-scale heterogeneities. *Water Resources Research*, 40(4), 1–16, (2004). <http://doi.org/10.1029/2003WR002750>
- DE HOOG, F. R., KNIGHT, J. H., & STOKES, A. N., An Improved Method for Numerical Inversion of Laplace Transforms. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 3(3), 357–366, (1982). <http://doi.org/10.1137/0903022>
- DEANS, H. A., A Mathematical Model for Dispersion in the Direction Of Flow in Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 3(01), 49–52, (1963). <http://doi.org/10.2118/493-PA>
- DENTZ, M., CORTIS, A., SCHER, H., & BERKOWITZ, B., Time behavior of solute transport in heterogeneous media: transition from anomalous to normal transport. *Advances in Water Resources*, 27(2), 155–173, (2004). <http://doi.org/10.1016/j.advwatres.2003.11.002>
- DI DONATO, G., OBI, E.-O., & BLUNT, M. J., Anomalous transport in heterogeneous media demonstrated by streamline-based simulation. *Geophysical Research Letters*, 30(12), 101–104, (2003). <http://doi.org/10.1029/2003GL017196>
- ENGDAHL, N. B., GINN, T. R., & FOGG, G. E., Using groundwater age distributions to estimate the effective parameters of Fickian and non-Fickian models of solute transport. *Advances in Water Resources*, 54, 11–21, (2013). <http://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.12.008>
- FOURAR, M., & RADILLA, G., Non-Fickian Description of Tracer Transport Through Heterogeneous Porous Media. *Transport in Porous Media*, 80(3), 561–579, (2009). <http://doi.org/10.1007/s11242-009-9380-7>
- HATANO, Y., & HATANO, N., Dispersive transport of ions in column experiments: An explanation of long-tailed profiles. *Water Resources Research*, 34(5), 1027–1033, (1998).
- HIZANIDIS, J., The Master Equation, (2002), 19p.
- JIANG, J., & WU, J., Continuous time random walk in homogeneous porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 155, 82–86, (2013). <http://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.08.006>

- KELKAR, B. G., & GUPTA, S. P., The Effects of Small-Scale Heterogeneities on the Effective Dispersivity of Porous Medium. Tulsa, Oklahoma, (1988), p 215-226.
- KENKRE, V. M., MONTROL, E. W., & SHLESINGER, M. F., Generalized Master Equation for Continuous Time Random Walk. *Journal of Statistical Physics*, 9(1), 45–50, (1973).
- KOSAKOWSKI, G., BERKOWITZ, B., & SCHER, H., Analysis of field observations of tracer transport in a fractured till. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47(1), 29–51, (2001). <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11286081>
- LEVY, M., & BERKOWITZ, B., Measurement and analysis of non-Fickian dispersion in heterogeneous porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 64(3-4), 203–226, (2003). [http://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00204-8](http://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00204-8)
- MARGOLIN, G., & BERKOWITZ, B., Application of Continuous Time Random Walks to Transport in Porous Media. *American Chemical Society*, 104, 3942–3947, (2000).
- MARGOLIN, G., & BERKOWITZ, B., Continuous time random walks revisited: first passage time and spatial distributions. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 334(1-2), 46–66, (2004). <http://doi.org/10.1016/j.physa.2003.10.069>
- MESS, F., SWENNEN, R., VAN GEER, M., & JACOBS, P., Applications of X-ray computed tomography in the geosciences. Ghent, Belgium, (2003), 6p.
- NOGUEIRA, M. dos S., LEMOS, V. B., & TERRA, G. J. S., As Coquinas do Membro Morro do Chaves, Cretáceo Inferior da Bacia de Alagoas, e Seu Potencial para Reservatório de Petróleo, (2003), (pp. 1–6). Rio de Janeiro.
- OGATA, A., & BANKS, R. B. A Solution of the Differential Equation of Longitudinal Dispersion in Porous Media, (1961), 11p.
- PERKINS, T. K., & JOHNSTON, O. C. A Review of Diffusion and Dispersion in Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 3(01), 70–84, (1963).
- PETERS, E. J. *Petrophysics*. The University of Texas at Austin, Austin, (1990), 1049p.
- PETERS, E. J., GHARBI, R., & AFZAL, N. A look at dispersion in porous media through computed tomography imaging. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 15(1), 23–31, (1996). [http://doi.org/10.1016/0920-4105\(95\)00054-2](http://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00054-2)
- PETERS, E. J., & HARDHAM, W. D. Visualization of Fluid Displacements in Porous Media Computed Tomography Imaging. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 4, 155–168, (1990).
- RAO, S. S. *Engineering Optimization-theory and practice* (Fourth Edi), (2009), 830p.
- RUBIN, S., DROR, I., & BERKOWITZ, B. Experimental and modeling analysis of coupled non-Fickian transport and sorption in natural soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 132, 28–36, (2012). <http://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.02.005>

- SCHER, H., & MONTROLL, E. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Physical Review B*, 12, 2455–2477, (1975).
- SHLESINGER, M. F. Asymptotic Solutions of Continuous Time Random Walks. *Journal of Statistical Physics*, 10(5), 421–434, (1974).
- SILLIMAN, S. E., & SIMPSON, E. S. Laboratory evidence of the scale effect in dispersion of solutes in porous media. *Water Resources Research*, 23(8), 1667–1673, (1987). <http://doi.org/10.1029/WR023i008p01667>
- SRINIVASAN, G., TARTAKOVSKY, D. M., DENTZ, M., VISWANATHAN, H., BERKOWITZ, B., & ROBINSON, B. a. Random walk particle tracking simulations of non-Fickian transport in heterogeneous media. *Journal of Computational Physics*, 229(11), 4304–4314, (2010). <http://doi.org/10.1016/j.jcp.2010.02.014>
- TETZNER, G. D. E. C. Aplicação da tomografia computadorizada industrial na análise de rochas, (2008), 87p, Universidade de São Paulo.
- VALOV, A. V. First Passage Times : Integral Equations , Randomization and Analytical Approximations, (2009), 142p, University of Toronto.
- VIDAL VARGAS, J. Determinação dos Parâmetros de Convecção-Dispersão-Transferência de Massa em Meio Poroso Usando Tomografia Computadorizada, (2015), 238p Universidade Estadual de Campinas.
- VIDAL VARGAS, J. A., & TREVISAN, O. V. Mass Transfer Parameters in Miscible Flows across Carbonates Using Computed Tomography. In *Offshore Technology Conference*, (2015). (pp. 1–17). Rio de Janeiro.
- WARREN, J. E., & SKIBA, F. F. Macroscopic Dispersion. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 4(03), 215–230, (1964). <http://doi.org/10.2118/648-PA>
- WITHJACK, E. M. Computed Tomography for Rock-Property Determination and Fluid-Flow Visualization. *SPE Formation Evaluation*, (1988), 696–704.
- WRIGHT, P. E., WRIGTH, M. H., REEDS, J. A., & LAGARIAS, J. C. Convergence Properties of The Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions. *SIAM Journal on Optimization* (SIOPT), 9(1), 112–147, (1998).

APÊNDICE A – DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DO MODELO CTRW

A.1. Distribuição espacial: Momentos espaciais

O centro de massa da velocidade e o coeficiente de dispersão do soluto fornecem informação importante sobre a forma espacial da distribuição do soluto. Por tanto, o coeficiente de dispersão é um indicador, se a escala temporal do transporte apresentar um comportamento Gaussiano. Para o regime Gaussiano, o transporte do soluto pode ser descrito pelo centro de massa da velocidade e o coeficiente de dispersão. Sendo assim, eles serão derivados do primeiro e segundo momentos espaciais da concentração (em função da probabilidade) (Dentz et al., 2004). Os momentos são característicos para descrever fisicamente o comportamento do transporte do soluto. As seguintes definições deverão ser levadas em conta na equação do modelo CTRW.

1. O centro de massa de uma coluna de fluido em uma direção (característico da velocidade) é dado por (Valov, 2009):

$$m_n = \int_{-\infty}^{\infty} x^n c(s, t) ds \quad (A1)$$

O primeiro momento central para uma fase móvel representa a localização do centro de massa da fase, expresso como:

$$X(t) = \frac{m_1(t)}{m_0(t)} \quad (A2)$$

Onde m_0 é a massa total dentro do meio e m_1 o primeiro momento.

A velocidade pode ser definida como, representada na Equação A3:

$$V_{eff} = \frac{d}{dt} \{X(t)\} = \frac{d}{dt} \left\{ \frac{m_1(t)}{m_0(t)} \right\} \quad (A3)$$

2. O segundo momento relaciona a dispersão característica do soluto que se desloca pelo meio, definido em função da variância, representada na Equação A4 (Valov, 2009).

$$\sigma^2 = \frac{m_2}{m_0} - \left(\frac{m_1}{m_0} \right)^2 \quad (\text{A4})$$

O coeficiente de dispersão efetivo é obtido da seguinte Equação:

$$D_{eff} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (\sigma^2) \quad (\text{A5})$$

Os momentos para a caracterização da velocidade e dispersão dentro do modelo CTRW são definidos como:

$$m_i^{(1)}(t) \equiv \int d^d s s_i c(s, t) \quad (\text{A6})$$

$$m_{ij}^{(2)}(t) = \int d^d s s_i s_j c(s, t) \quad (\text{A7})$$

As velocidades e a dispersão continuam apresentando um comportamento Gaussiano (normal), e é por isso que a variável que irá corrigir estes parâmetros, será a distribuição do tempo (probabilisticamente), representado no termo de memória.

$$v(t) = v^{-1} \frac{d}{dt} m_i^{(1)}(t) \quad (\text{A8})$$

$$D = D_{ij}^{-1} \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(m_{ij}^{(2)}(t) - m_i^{(1)}(t) m_j^{(1)}(t) \right) \quad (\text{A9})$$

A.2. Distribuição temporal: Comportamento assintótico

O termo “assintótico” é usado para se referir a tempos longos, sendo este representado pela variável u na forma de transformada de Laplace. O conceito de CTRW foi definido para explicar o comportamento assintótico das curvas de saída (caracterizadas também em função do tempo

e $(I-C)$). Na teoria probabilística, o teorema do limite central tem uma convergência fraca. Isto ocorre devido à dependência das variáveis dentro da equação, definida ou caracterizada, por uma série de valores ou do coeficiente exponencial que mostrará a distribuição das curvas. Quando os momentos são finitos, a variância e a dispersão terão uma distribuição normal. Para variáveis aleatórias, definidas com uma equação de potência, conhecida como *Power Law*, a distribuição decresce em função desse coeficiente, gerando uma diminuição da cauda, já que apresenta uma variância infinita (característico de um comportamento assintótico), comportando-se assim como uma distribuição estável, em função do parâmetro atrator. No campo matemático de um sistema dinâmico, um atrator pode ser definido como um conjunto de uma série de valores, que são envolvidos pelo sistema e uma ampla variedade de condições pertencentes ao sistema.

A *Power Law* é definida como uma variável aleatória em função do coeficiente exponencial, na forma:

$$|X|^{-1-\beta} \quad 0 < \beta < 2 \quad (\text{A10})$$

O comportamento da Equação A10 pode ser definido para a caracterização da distribuição do tempo, gerando caudas de baixa velocidade (comportamento decrescente).

$$\psi(t) \propto \tau^{-1-\beta} \quad \tau \rightarrow \infty \quad (\text{A11})$$

Para uma alta dependência do tempo, este é descrito por uma PDF, representado pela função $\psi(t)$. São definidos os momentos em função do principal deslocamento e o desvio padrão, sendo estes a solução assintótica para o CTRW (Shlesinger, 1974):

1. Para comportamentos Gaussianos, representado por $\beta > 2$, e quando os dois primeiros momentos do tempo, são finitos, a distribuição fica na forma:

$$\tilde{\psi}(u) = 1 - u\bar{t} + \frac{1}{2}u\bar{t}^2 \quad (\text{A12})$$

O comportamento para pequenos valores de u e de $\tilde{\psi}(u)$, depende se os momentos do tempo são finitos ou se existem, na solução para o deslocamento principal:

$$\langle(l)\rangle \sim \left(\frac{\bar{l}}{\bar{t}}\right)t + \bar{l}\left(\frac{1}{2}\bar{t}^2 - 1\right) \sim \left(\frac{\bar{l}}{\bar{t}}\right)t \quad (\text{A13})$$

$$\langle(l)\rangle \sim t \quad (\text{A14})$$

Como no cálculo da Equação A13 (representado como o deslocamento principal), a função da distribuição do tempo na forma de Laplace, representado pelo desvio padrão, considera que os momentos do tempo são finitos ou existem, ficando na forma:

$$\sigma(t) = \left\{ \left(\frac{\bar{l}^2}{\bar{t}}\right) + \left(\frac{2\bar{l}^2}{\bar{t}}\right) \left[\left(\frac{1\bar{t}^2}{2\bar{t}^2}\right) - 1 \right]^{1/2} \right\} t^{1/2} \quad (\text{A15})$$

$$\sigma(t) \sim t^{1/2} \quad (\text{A16})$$

A forma dos modelos do deslocamento principal e dispersão segue a forma de uma distribuição Gaussiana, como resultado do teorema do limite central. Neste caso, a posição do pico da distribuição, coincide com o principal deslocamento $\langle(l)\rangle$ (B. Berkowitz et al., 2006).

2. Para comportamentos não Gaussianos, $1 < \beta < 2$, considerando o primeiro momento do tempo finito e o segundo momento infinito, a distribuição fica na forma:

$$\tilde{\psi}(u) = 1 - u\bar{t} + cu^\beta \quad (\text{A17})$$

O deslocamento principal para esta faixa de valores de β , sendo $A(t)$ é uma função variando lentamente é:

$$\langle(l)\rangle \sim \left(\frac{\bar{l}}{\bar{t}}\right)t + \text{const} \times \frac{t^{1-\beta}}{\bar{t}^2} A(t) \quad (\text{A18})$$

$$\langle(l)\rangle \sim t \quad (\text{A19})$$

O desvio padrão pode ser representado pela Equação A20:

$$\sigma(t) \sim \bar{l}^2 \left(\frac{t}{\bar{t}}\right) + \text{const} \times \bar{l}^2 \frac{t^{(3-\beta)/2}}{\bar{t}^3} A(t) \quad (\text{A20})$$

$$\sigma(t) \sim t^{(3-\beta)/2} \quad (\text{A21})$$

Ao contrário do comportamento Gaussiano, onde os valores de β são maiores do que 2, a faixa de valores menores que 2, caracteriza-se por um comportamento do transporte não Fickiano, sendo assim um caso não completamente Gaussiano (B. Berkowitz et al., 2006).

3. Para o comportamento anômalo (não Gaussiano) $0 < \beta < 1$, os dois momentos do tempo são infinitos:

$$\tilde{\psi}(u) = 1 - cu^\beta \quad (\text{A22})$$

O deslocamento principal para esta faixa de valores de β , apresentando na Equação A23, sendo Γ , uma função Gama Incompleta, é dado por:

$$\langle(l)\rangle \sim \left[\frac{\bar{l}}{\Gamma(\beta + 1)} \right] t^\beta \quad (\text{A23})$$

$$\langle(l)\rangle \sim t^\beta \quad (\text{A24})$$

O desvio padrão, representado pela Equação A25:

$$\sigma(t) \sim \frac{\bar{l}^2 t^\beta}{\Gamma(1 + \beta)} + \bar{l}^2 \quad (\text{A25})$$

$$\sigma(t) \sim t^\beta \quad (\text{A26})$$

Por tanto, o parâmetro β controla o comportamento da migração da partícula, e quantifica funcionalmente o comportamento da dispersão. A natureza da dispersão está caracterizada pelo valor de β e pode encontrar-se em três possíveis faixas de valores (B Berkowitz et al., 2001):

- Para $\beta > 2$, os dois primeiros momentos temporais (o deslocamento principal e o desvio padrão) da função de densidade probabilidade são finitos, o comportamento do transporte é Fickiano. Neste caso, o centro de massa do fluido, ou o principal

deslocamento l , avança com uma velocidade média (e, por conseguinte, como escalas de tempo) enquanto o desvio padrão como escala de tempo é de $t^{1/2}$. A relação desses parâmetros de decaimento com a distância e o tempo, $\sigma/l \sim t^{-1/2} \sim l^{-1/2}$, mostra a relação relativa da distribuição com o crescimento da escala espacial ou da escala de tempo. Neste caso, a função é equivalente ao modelo definido para a ADE, o valor da dispersão é D , e é determinado pelo limite da forma da transformada de Laplace da função de densidade probabilidade.

- Para $1 < \beta < 2$, o segundo momento temporal da PDF é infinito, e o principal deslocamento ocorre com uma velocidade constante e o desvio padrão aumenta conforme $t^{(3-\beta)/2}$. Neste caso, $\sigma/l \sim t^{(1-\beta)/2} \sim l^{(1-\beta)/2}$, há uma estreita relação relativa com o crescimento da escala espacial, no entanto, mais lenta do que o modelo ADE.
- Para $0 < \beta < 1$, os dois primeiros momentos temporais são infinitos, e o principal deslocamento e o desvio padrão da distribuição encontram-se na escala de t^β (σ/l - constante). Como resultado, as curvas de saída estão relacionadas assim como neste último caso, porém em diferentes escalas espaciais.

APÊNDICE B – MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO DO MODELO CTRW

B.1. Método simplex de Nelder-Mead (NM) (Wright et al., 1998)

Raramente a construção de problemas práticos são não restritos. Porém, o estudo deste tipo de problemas é importante por várias razões (Rao, 2009).

1. As restrições não têm influência na construção do problema
2. Alguns dos métodos mais poderosos e robustos de solução de problemas de minimização restritos requerem do uso de técnicas não restritas.
3. O estudo de técnicas de minimização não restritas fornece o entendimento básico necessário para o estudo de técnicas de minimização restritas.
4. Os métodos de minimização não restritos podem ser usados para solucionar problemas complexos de engenharia. Por exemplo, a resposta do deslocamento de uma estrutura a uma condição de carga específica, pode ser encontrada pela minimização do seu potencial de energia.

Assim, os métodos de minimização não restritos podem ser classificados em duas categorias: métodos de busca direta e métodos de descida. Os métodos de busca direta somente requerem de uma função objetivo, estes também são chamados de métodos de não gradiente. Os métodos de descida, requerem uma função objetivo e a primeira e segunda derivada da função objetivo em alguns casos. Estes são conhecidos como métodos de gradiente. Todos os métodos de minimização não restritos são iterativos na sua natureza e estes começam de uma solução inicial e prosseguem em direção a um ponto mínimo.

O algoritmo simplex NM ou método NM é um método de minimização não restrito de busca direta. É importante não confundir este método com o método simplex de minimização. Os dois algoritmos empregam uma sequência simplificada, porém, são de forma totalmente diferente e não relacionados. Este método Nelder-Mead é usado para problemas com minimização não restrita. Este método é popular essencialmente na área da química, engenharia química e medicina.

O método NM tenta minimizar uma função não linear como um valor escalar de n variáveis reais usando somente os valores da função, sem nenhuma função derivada. Uma subclasse de

métodos diretos inclui este método NM, mantendo a cada passo um simplex não degenerado, uma figura geométrica em n dimensões de volume diferente de zero é convexo em $n+1$ vértices.

B.1.1. Algoritmo Nelder-Mead

O algoritmo NM foi proposto como método de minimização de um valor real de uma função $f(x)$ para $x \in R^n$. Quatro parâmetros escalares devem ser especificados para definir o método: coeficientes; reflexão (ρ), de expansão (χ), de contração (γ) e de encolhimento (σ). Segundo o método original NM, estes parâmetros devem satisfazer:

$$\rho > 0, \chi > 1, \chi > \rho, 0 < \gamma < 1 \text{ e } 0 < \sigma < 1 \quad (\text{B1})$$

A relação $\chi > \rho$ é explicitamente definida na descrição e terminologia do algoritmo. As condições definidas na Equação B1 são o caso restrito unidimensional.

B.1.2. Descrição do algoritmo

No começo das k iterações, $k > 0$, um simplex não degenerado é dado, neste caso Δ_k , junto a $n+1$ vértices, cada um é um ponto que pertence a R^n . Assuma-se que a iteração k é definida por marcação destes vértices como $x_1^{(k)}, \dots, x_{n+1}^{(k)}$.

$$f_1^{(k)} \leq f_2^{(k)} \leq \dots \leq f_{n+1}^{(k)} \quad (\text{B2})$$

Onde $f_i^{(k)}$ denota-se como $f(x_i^{(k)})$. A iteração k gera um conjunto de $n+1$ vértices que definem uma simplex diferente para a seguinte iteração, assim o $\Delta_{k+1} \neq \Delta_k$. Procura-se otimizar a função f , referida como $x_1^{(k)}$, o melhor ponto ou vértice até $x_{n+1}^{(k)}$ como o pior ponto e também até $x_n^{(k)}$ como o pior ponto seguinte. Similarmente é definido $f_{n+1}^{(k)}$ como a pior resultado da função e assim por diante.

Sequência: ordenar os $n+1$ vértices para satisfazer $f(x_1) \leq f(x_2) \leq \dots \leq f(x_{n+1})$, usando as seguintes regras:

1. Reflete: calcular o ponto de reflexão x_r desde:

$$x_r = \bar{x} + \rho(\bar{x} - x_{n+1}) = (1 + \rho)\bar{x} - \rho x_{n+1} \quad (\text{B3})$$

Onde $\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n$ representa o centroide dos n melhores pontos (todos os vértices exceto para x_{n+1}). Deve ser avaliada na função $f_r = f(x_r)$.

Se $f_l \leq f_r \leq f_n$, o ponto refletido x_r é aceito e termina-se a iteração.

2. Expandir: Se $f_r < f_l$, deve ser calculada a expansão no ponto x_e

$$x_e = \bar{x} + \chi(x_r - \bar{x}) = \bar{x} + \rho\chi(\bar{x} - x_{n+1}) = (1 + \rho\chi)\bar{x} - \rho\chi x_{n+1} \quad (\text{B4})$$

Sendo avaliada a função $f_e = f(x_e)$. Se $f_e < f_r$, é aceitado x_e e termina a iteração; caso contrário ($f_r < f_e$) é aceitado o valor x_r e termina a iteração.

3. Contrair: Se $f_r \geq f_r$, é efetuada uma contração entre os valores \bar{x} e o melhor valor de x_{n+1} e x_r . Na contração são apresentadas duas opções:

a. Fora: Se $f_n \leq f_r \leq f_{n+1}$ (neste caso, x_r é estritamente um valor melhor que x_{n+1}) é efetuada uma contração fora. Assim, calcula-se:

$$x_c = \bar{x} + \gamma(x_r - \bar{x}) = \bar{x} + \gamma\rho(\bar{x} - x_{n+1}) = (1 + \gamma\rho)\bar{x} - \gamma\rho x_{n+1} \quad (\text{B5})$$

Neste caso, deve ser avaliado $f_c = f(x_c)$, aceitando o valor de x_c e terminando a iteração; caso contrário, deve ser efetuado um encolhimento que será explicado no passo 4.

b. Dentro: Se $f_r \geq f_{n+1}$ é efetuada uma contração interior, calculando:

$$x_{cc} = \bar{x} - \gamma(\bar{x} - x_{n+1}) = (1 - \gamma)\bar{x} + \gamma\rho x_{n+1} \quad (\text{B6})$$

Neste caso, deve ser avaliado $f_{cc} = f(x_{cc})$. Se a função $f_{cc} < f_{n+1}$, é aceitado o valor x_{cc} e termina a interação; caso contrário, deve ser efetuado um encolhimento.

4. Encolher: Avaliando f em n pontos é definida $v_i = x_1 + \sigma(x_i - x_1)$, $i = 2, \dots, n+1$. Os vértices do simplex na seguinte iteração consistem basicamente de x_1, v_2, \dots, v_{n+1} . Neste passo, é adotado um novo vértice com um índice consistente, com a relação $f(x_1^{(k+1)}) \leq f(x_2^{(k+1)}) \leq \dots \leq f(x_{n+1}^{(k+1)})$. Um vértice somente poder ser levado de Δ_k a Δ_{k+1} quando este representa $x_1^{(k)}$. Se $\min \{f(v_2^{(k)}), \dots, f(v_{n+1}^{(k)})\} = f(x_1^{(k)})$, então $x_1^{(k+1)} = x_1^{(k)}$. Além disso, a regra é usada para definir a ordem que deve ser aplicada após o encolhimento.

O método NM é a base do algoritmo de otimização *fminsearch* da biblioteca do software Matlab usado na aplicação do modelo CTRW. Este permite a otimização de funções multi-variáveis, partindo de um valor inicial e efetuando uma minimização da função objetivo. É importante lembrar que o programa do modelo CTRW está constituído de cinco variáveis, assim o *fminsearch* permitiu o cálculo destes cinco parâmetros.

APÊNDICE C –SOLUÇÕES MULTIPLAS DO MODELO CTRW

Devido às variações nos resultados obtidos pelo modelo CTRW nas curvas tipo para os três casos sem e com restrição, foram realizadas uma série de ensaios mostrando as trajetórias desde os valores iniciais de velocidade e N_{Pe} usados para o começo das otimizações até os valores finais destes dois parâmetros (representados nas curvas de trajetórias como inicial “I” e final “F”). As trajetórias são apresentadas com o objetivo de mostrar as diferentes soluções e ajustes que podem ser obtidos quando é restrita a velocidade no modelo CTRW.

Nas Tabelas apresentadas são mostradas três linhas que representam os três casos realizados nas curvas tipo (Item 5.1). O SR representa o caso onde não sofre restrição alguma. Os R1 e R2 são os casos restritos. Para o R1, as velocidades foram restritas para um intervalo de valores próximo ao valor obtido pelo modelo CTRW. No caso do R2 as restrições foram realizadas para uma faixa de valores entre 5 e 10 cm/min. Esta última representa os valores menores obtidos pelo modelo CTRW para todas as curvas tipo.

C.1. Comprimento adimensional de 0,25

No comprimento adimensional de 0,25 são apresentados os resultados obtidos para N_{Da} baixos e número de Peclet de 50. Na Tabela C1 são apresentados estes resultados para o caso sem restrição (SR) e para os casos restritos (R1 e R2).

Tabela C 1. Resultados para todos os casos no X_D de 0,25, N_{Da} de 0,1 e N_{Pe} de 50

Curva tipo 4 - $N_{Da} = 0,1$ - $N_{Pe} = 50$					
	$V_{inicial}$ (cm/min)	V_{CTRW} (cm/min)	N_{PeCTRW}	β	Erro (%)
SR	6,76	7,71	48,166	0,832	0,07
R1	6,756	7,655	30,532	0,417	2,108
R2	6,756	7,655	30,531	0,417	2,108

Nos resultados apresentados na Tabela C1 observa-se que o modelo CTRW conseguiu obter uma velocidade pequena. Assim, para os dois casos restritos os resultados são similares, já que a restrição foi a mesma como foi mencionado na especificação de R2. Vemos que para o caso sem restrição os valores do Peclet e da velocidade são similares aos usados inicialmente

na construção das curvas tipo. Nos casos restritos, vemos que as velocidades mantêm um valor similar ao obtido no caso sem restrição. Porém, o número de Peclet se afasta do valor inicial, mostrando também que quando o modelo é restrito, o ajuste piora ao ser comparado com o caso sem restrição. Na Figura C1 são mostradas as trajetórias na obtenção da velocidade e número de Peclet partindo do ponto inicial (I) até o valor obtido pelo modelo CTRW (F).

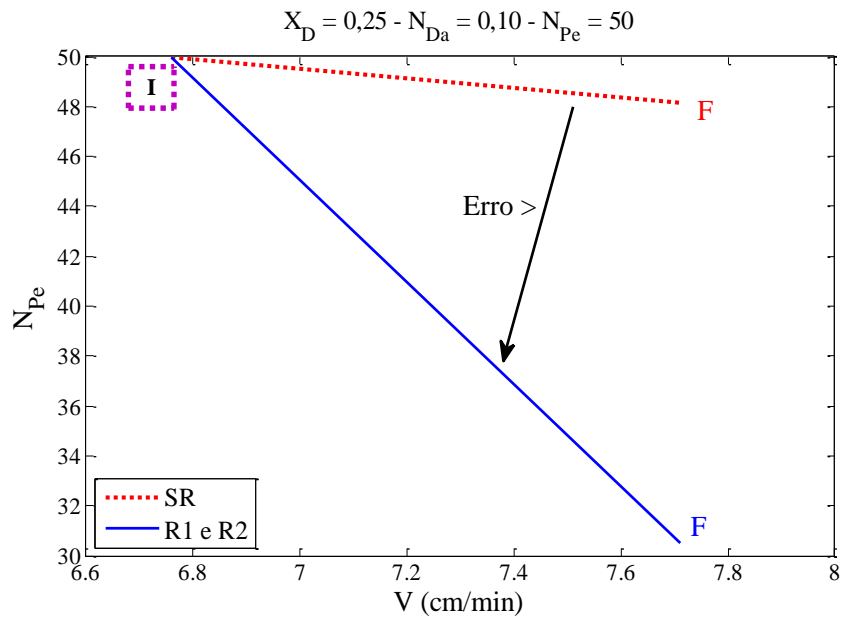


Figura C 1. Trajetórias da velocidade e N_{Pe} no X_D de 0,25.

Na Figura C1 é possível ver que partindo de um mesmo valor inicial, o modelo CTRW ao ser restrito, muda a resposta dos parâmetros, resultando num valor de Peclet menor que o usado inicialmente. Na Figura é mostrado uma linha representada como “Erro >” que aponta a trajetória do valor do erro. Quando o modelo é restrito, o erro do ajuste aumenta como mostra a flecha e como foi apresentado na Tabela C1.

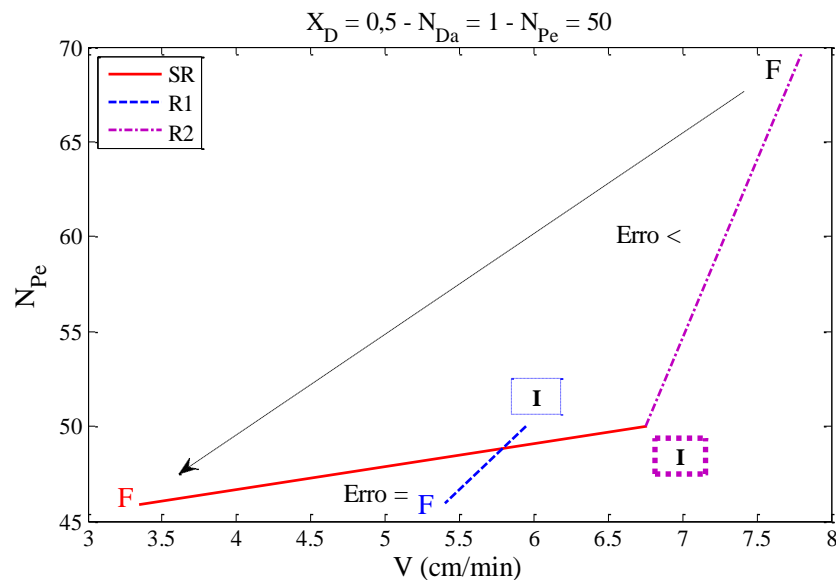
C.2. Comprimento adimensional de 0,5

Na Tabela C2 são apresentados os resultados para o comprimento adimensional de 0,5 usando um valor de transferência de massa de 1 e um número de Peclet igual ao caso anterior. Neste caso, houve uma restrição especial, devido a que no caso sem restrição, a velocidade obtida pelo CTRW foi menor que a faixa de velocidades do caso restrito 2 (R2). Assim, para o restrito 1 (R1), as velocidades foram restritas entre 3 a 6 cm/min, uma faixa mais estreita que em R2. No caso do R2, as velocidades continuaram dentro da faixa já mencionada. Assim, são apresentados os resultados.

Tabela C 2. Resultados para todos os casos no X_D de 0,5, N_{Da} de 1 e N_{Pe} de 50

Curva tipo 24 - $N_{Da} = 1$ - $N_{Pe} = 50$					
	$V_{inicial}$ (cm/min)	V_{CTRW} (cm/min)	N_{PeCTRW}	β	Erro (%)
SR	6,76	3,345	45,894	1,013	0,112
R1	5,951	5,405	45,924	0,707	0,112
R2	6,756	7,803	69,58	0,967	0,036

Na Tabela C2 vemos que o número de Peclet obtido no SR e R2 são similares ao usado inicialmente na construção das curvas tipo. No R2 partiu-se de um valor inicial de velocidade diferente do obtido no caso sem restrição (SR) e o modelo CTRW obteve outro resultado, mostrando a possibilidade do modelo de obter múltiplas soluções. O erro do ajuste para os dois primeiros casos foi o mesmo. No entanto, no R2, o valor do Peclet afastou-se do valor inicial. Porém, este mostrou um melhor ajuste, diminuindo o valor do erro. Era esperado que quando o modelo é restrito, o ajuste apresente um erro maior. Neste caso, evidencia-se as diferentes soluções que podem ser obtidas pelo CTRW, quando a velocidade é restrita. Na Figura C2 são apresentadas as trajetórias das soluções partindo-se do valor inicial (I), até o resultado obtido pelo modelo CTRW.

Figura C 2. Trajetórias da velocidade e N_{Pe} no X_D de 0,5

Nas trajetórias apresentadas na Figura C2, mostra-se que nos casos SR e R2, parte-se de um valor inicial similar. Porém, os resultados obtidos são distintos e o ajuste melhorou para o caso restrito. Já o erro e N_{Pe} obtidos para SR e R1 são os mesmos. Os resultados obtidos neste

caso mostram essa variação, possivelmente devido ao fato do modelo ser baseado na teoria Random Walk, mostrando assim diferentes valores finais.

C.3. Comprimento adimensional de 1

No caso do X_D unitário, são apresentados os resultados com os mesmos valores de transferência de massa e número de Peclet usado no X_D de 0,25.

Tabela C 3. Resultados para todos os casos no X_D de 1, N_{Da} de 0,1 e N_{Pe} de 50

Curva tipo 34 - $N_{Da} = 0,1$ - $N_{Pe} = 50$					
	$V_{inicial}$ (cm/min)	V_{CTRW} (cm/min)	N_{PeCTRW}	β	Erro (%)
SR	6,67	24,769	44,865	0,328	0,123
R1	23,952	24,715	43,697	0,889	0,123
R2	6,67	6,318	43,697	0,752	0,123

Vemos que em todos os casos que o valor de Peclet obtido é parecido e este é próximo ao usado inicialmente. No caso SR a velocidade obtida foi bem diferente da usadas inicialmente. Nos casos R1 e R2 o modelo obteve valores de velocidade similares as iniciais. Nestes casos restritos, o CTRW apresentou um bom comportamento, levando em conta que o valor do erro é o mesmo. A Figura C3 mostra as trajetórias já mencionadas anteriormente da velocidade e do número de Peclet.

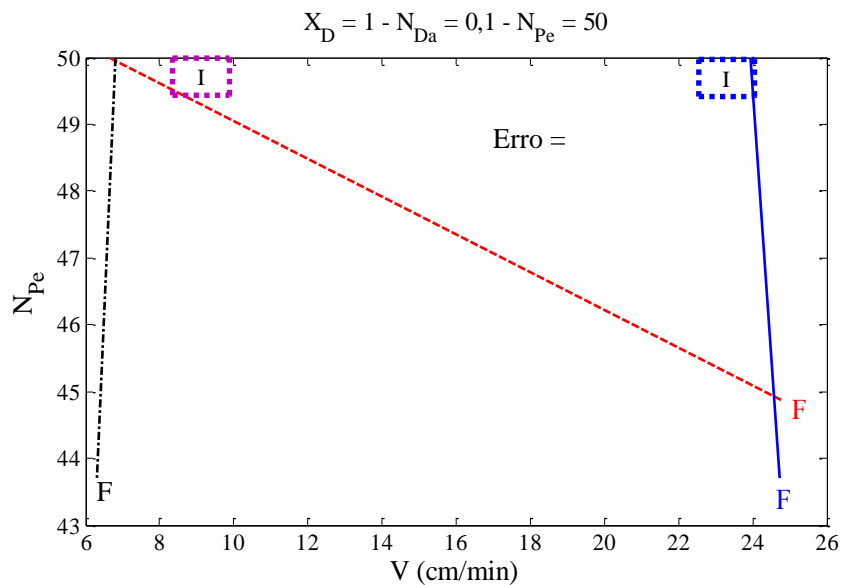


Figura C 3. Trajetórias da velocidade e N_{Pe} no X_D de 1

Evidencia-se que nos casos restritos, os valores de Peclet e de velocidade mostram uma linha reta vertical, mostrando a pequena variação da velocidade após a restrição imposta. Mesmo que, as velocidades apresentem uma variação significativa, o Peclet obtido é similar em todos os casos. A linha mostrada como “Erro =” significa que para todos os casos o erro obtido foi o mesmo.

O objetivo principal deste Apêndice foi demonstrar as soluções múltiplas do modelo CTRW na hora de calcular os componentes advectivo e dispersivo do deslocamento miscível. Nos resultados, vemos que para os três comprimentos, os três casos sem e com restrição, os parâmetros apresentaram diferenças.

APENDICE D – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO EXPERIMENTO-03

Na aplicação dos modelos de dispersão foram usadas as porosidades obtidas inicialmente, para ver o comportamento da variação dos diferentes parâmetros fenomenológicos. Porém, aqui são apresentados os resultados dos parâmetros, usando as porosidades obtidas segundo o procedimento relatado para o E03 e comparados a partir da porosidade inicialmente obtida.

Os ajustes para os modelos tradicionais mantêm-se iguais devido ao fato do parâmetro a otimizar ser o número de Peclet. Os resultados são apresentados na última coluna da Tabela D1. A quarta coluna mostra os resultados com a primeira porosidade. Na Tabela D2 são apresentados e semelhantemente comparados os valores obtidos pelo modelo CTRW.

Tabela D 1. Resultados do coeficiente de dispersão usando a porosidade E03

X_D	\emptyset (%) E03	V (cm/min) - E03	Kl (cm ² /min)	Kl (cm ² /min)-E03
0,155	0,128	0,330	12,085	12,155
0,212	0,110	0,387	9,383	10,613
0,318	0,145	0,292	17,869	15,560
0,416	0,140	0,303	14,340	13,555
0,505	0,132	0,321	11,103	11,275
0,620	0,127	0,334	23,452	22,751
0,709	0,145	0,292	13,222	12,304
0,807	0,125	0,339	10,994	10,698
0,897	0,137	0,309	5,857	5,497
0,946	0,130	0,327	11,157	10,127

Tabela D 2. Resultados obtidos pelo modelo CTRW

X_D	V (cm/min) - E03	Kl (cm ² /min)	Kl (cm ² /min) - E03	β - E03	Erro
0,155	1,597	2,971	2,981	0,967	0,273
0,212	0,897	3,464	4,379	1,249	0,255
0,318	1,527	0,968	0,782	0,816	0,283
0,416	0,424	7,276	8,127	1,508	0,376
0,505	0,957	0,637	0,622	1,000	0,261
0,620	0,853	7,737	4,512	1,000	0,315
0,709	3,057	6,354	5,471	1,000	0,207
0,807	1,298	1,476	1,924	1,057	0,197
0,897	0,740	2,805	3,073	1,270	0,164
0,946	0,442	4,389	4,429	1,634	0,216

Na Tabela D1, dos resultados de coeficiente de dispersão obtidos pelo ADE, vemos uma diferença em relação aos valores calculados no Capítulo 5. Para a porosidade maior, o valor do coeficiente de dispersão tende a diminuir. Os valores do coeficiente de dispersão obtidos pelo modelo CS apresentam o mesmo comportamento como mostrados na Figura D2.

O modelo CTRW calcula a velocidade e o coeficiente de dispersão a partir de valores iniciais de cada um destes parâmetros. Na Figura D1 são apresentados os novos ajustes usando as porosidades e as novas velocidade e dispersão para o modelo.

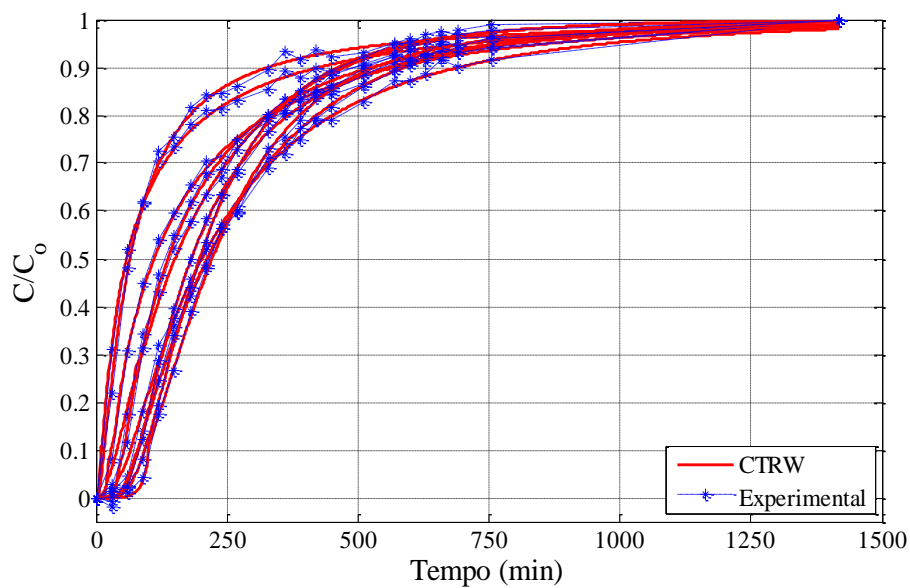


Figura D 1. Ajuste obtidos pelo modelo CTRW usando as porosidades do E03

O erro do ajuste aplicando o modelo CTRW está apresentado na Tabela D2, mostrando um bom ajuste para cada curva do histórico de concentração. Comparando os resultados do ajuste com os mostrados no Capítulo 5 na Tabela 5.22, vemos a pequena diferença entre eles.

Na Figura D2 são apresentados os coeficientes de dispersão obtidos para cada modelo.

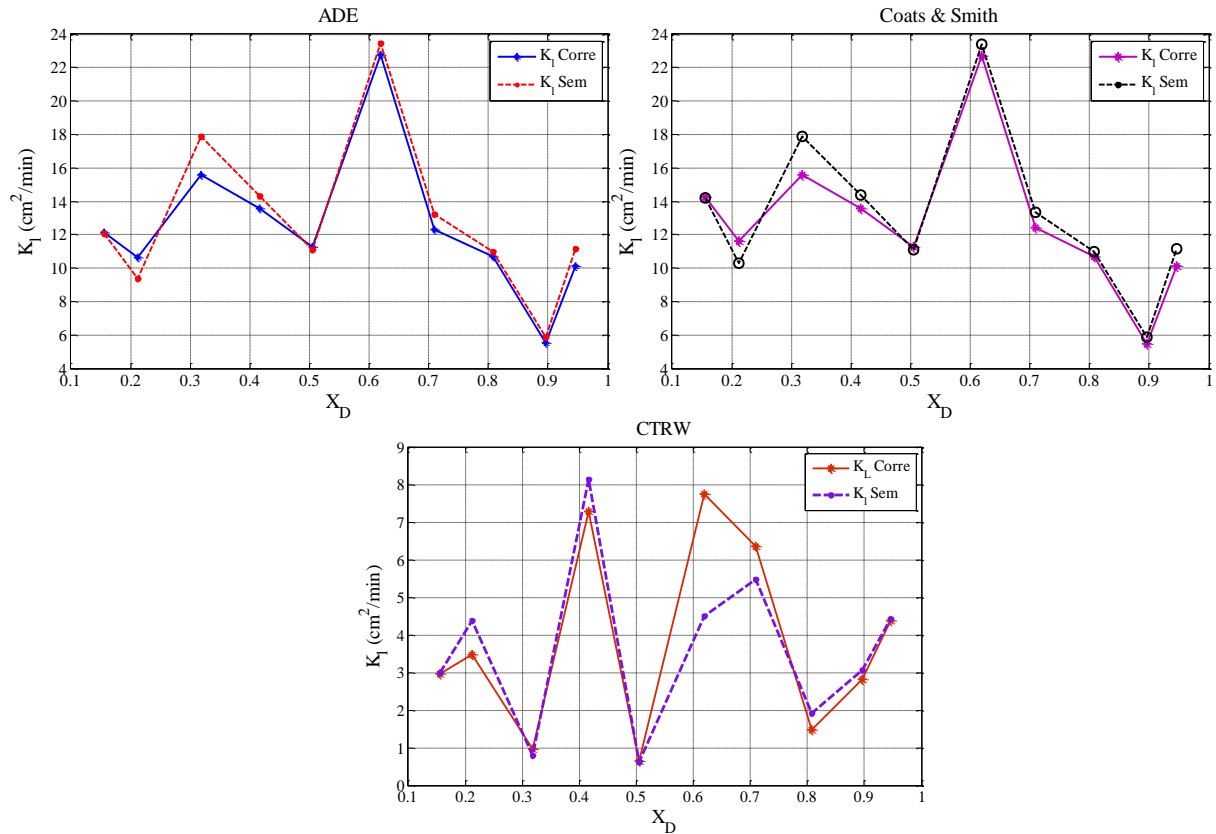


Figura D 2. Coeficientes de dispersão obtidos pelos diferentes modelos

Na Figura D2 podemos ver as diferenças dos coeficientes de dispersão calculados com a porosidade do E03. As diferenças são pouco significativas. Na Figura D3 são apresentados os coeficientes de dispersão para os modelos. Os novos valores calculados com são identificados como “corre” a porosidade do E03 e os mostrados na Figura 5.32 do Capítulo 5 são identificados como “sem”. O primeiro significa que foi corrigido usando as porosidades do E03 e o segundo usando as porosidades dos primeiros dois experimentos. O perfil do parâmetro β apresenta algumas variações nos resultados, entre o X_D de 0,5 e 0,7 onde o parâmetro tem valores menores que os mostrados na Figura 5.36, em zonas com uma velocidade intersticial maior. Nas demais posições os resultados são próximos. As novas velocidades intersticiais e o parâmetro β estão mostrados na Tabela D2.

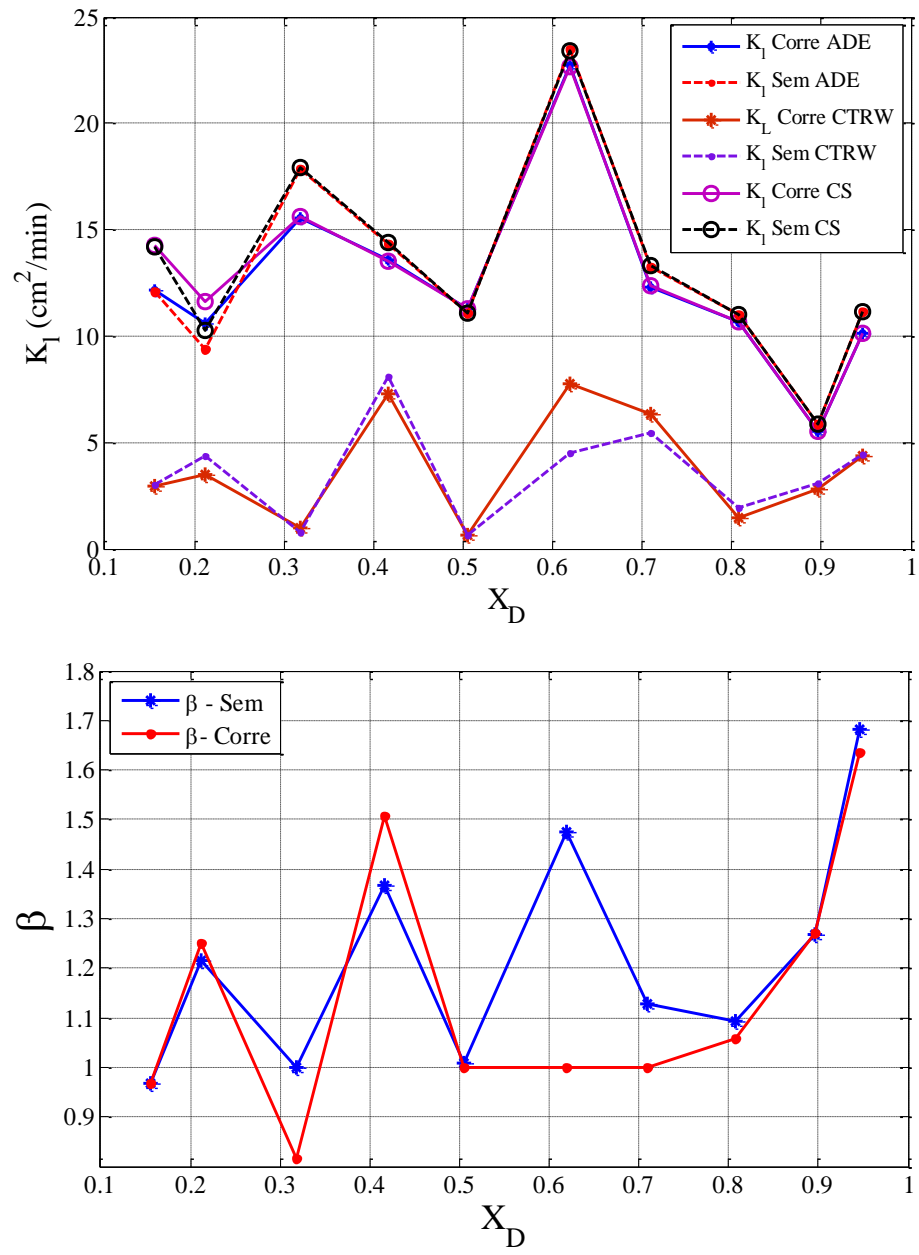


Figura D 3. Coeficientes de dispersão e parâmetro β .